ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



No. 3

МАРТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1957

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская. 14. Отделение химических наук

Подписано к печати 16/IV—1957 г. Т-02359 Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. $4^3/_8$
Печ. л. 11,99 Уч.-изд. л. 13,0 Тираж 3650 экз. Зак. 1234

2-я типография Издательства Академии наук СССР Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 3

О. Я. САМОЙЛОВ и Д. С. СОКОЛОВ

О ВОЗМОЖНЫХ ПРИЧИНАХ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ АРТЕЗИАНСКИХ ВОД

Гидратация ионов в водных растворах рассматривалась в ряде работ как действие ионов на трансляционное движение (активированные скачки) ближайших молекул воды раствора [1,2]. В настоящей работе делается попытка использовать полученные ранее результаты для выяснения вопроса о вертикальной гидрохимической зональности артезианских вод, представляющего собой часть проблемы формирования подземных вод. Наиболее трудным и дискуссионным является вопрос о причинах наблюдаемой в значительном большинстве артезианских бассейнов закономерной смены с глубиной гидрокарбонатных вод, сульфатными, а затем хлоридными, с одновременным нарастанием их концентрации до рассолов (общий случай вертикальной зональности). Укажем, что химический состав артезианских вод в большинстве случаев не отвечает составу вмещающих их пород.

Трудность объяснения причин вертикальной зональности сохраняется независимо от того, связывается ли формирование рассолов с метаморфизмом вод морского генезиса или же роль последних, наоборот, почти полностью отрицается. Соответственно в качестве причин указанной зональности различными исследователями выдвигается та или иная совокупность весьма разнообразных процессов (перераспределение водно-растворимых солей между породами и подземными водами посредством растворения и выщелачивания, диффузионное выщелачивание, катионный обмен, отжатие растворов при литификации осадков, разложение молекул воды под влиянием радиоактивных процессов, подземное испарение и др.). В оценке роли этих процессов имеются самые существенные расхождения [3, 4].

Особое положениев в данном вопросе занимает гипотеза Филатова [5], связывающая вертикальную гидрохимическую зональность артезианских вод с гравитационными явлениями. Отметим, что полученное Филатовым соответствие распределения ионов в различных вертикальных зонах со значениями величины, названной им «ионной плотностью», связано с использованием устаревших значений радиусов ионов HCO_3^- и SO_4^{2-}. Гипотеза Филатова с физико-химической точки зрения не обоснована, однако нельзя не указать, что она представляет по существу первую попытку связать особенности вертикальной гидрохимической зональности с явлениями, происходящими в самих водных растворах.

В настоящей работе вертикальная гидрохимическая зональность, наблюдаемая в большинстве артезианских бассейнов, объясняется процессами, протекающими в растворах, в условиях крайне медленного движения подземных вод из верхних горизонтов литосферы в глубокие артезианские пласты, где наблюдается большое гидростатическое давление, и далее к очагам разгрузки. Эти процессы имеют место как при проникновении в артезианские горизонты инфильтрационных вод, ионный состав которых формируется прежде всего за счет выщелачивания в верхних горизонтах земной коры, так и в тех случаях, когда после выхода той или иной области из-под уровня моря в слагающих ее горных породах какое-то

время сохраняются воды морского генезиса, постепенно вытесняемые инфильтрационными водами. Несомненно в то же время, что в зависимости от строения того или иного артезианского бассейна, особенностей его геологической истории и состава вод, проникающих из верхних горизонтов литосферы на глубину, «нормальная» вертикальная гидрохимическая зональность может не только приобретать известную специфичность и проявляться с различной степенью отчетливости, но нередко и нарушаться, перекрываясь воздействием ряда других факторов (например, большие скорости движения подземных вод, подток углекислых вод, биохимические процессы и др.).

Рассмотрим, как протекает тепловое и прежде всего трансляционное (поступательное, переносное) движение ионов и молекул воды раствора в условиях медленного движения артезианских вод вниз, сопровождающегося постепенным увеличением давления. Трансляционное движение ионов и молекул воды в растворах представляет собой главным образом активированные скачки из одного положения равновесия в структуре раствора в соседнее [6—8]. При этом некоторые ионы совершают активированные скачки главным образом вместе с ближайшими молекулами воды, другие — главным образом без них (движутся в виде отдельных ионов). Была дана формула, определяющая относительную роль тех и других скачков в трансляционном движении различных ионов [2]. В соответствии с этой формулой тепловое движение ионов, наиболее распространенных в природных водах (исключая Mg^{2+}), состоит главным образом из скачков отдельных ионов, т. е. связано с обменом ближайших к ионам молекул воды раствора. С ростом давления энергия активации таких скачков возрастает. В самом деле, рост давления может привести только к упрочнению связей иона с ближайшими к нему молекулами воды. Соответственно рост давления приводит к затруднению обмена этих молекул. Наоборот, в чистой воде рост давления вызывает нарушение ее ажурной тетраэдрической структуры, связи между молекулами нарушаются и энергия активации самодиффузии уменьшается [9]. С этим связана известная «аномалия» вязкости воды.

Пусть давление на глубине h будет p, а на глубине $h + \Delta h$ возрастает до $p + \Delta p$. Тогда в соответствии с теорией активированных скачков частиц жидкостей [6, 10] среднее число скачков частиц раствора (ионов и молекул воды) по направлению сверху вниз в единицу времени на глубине h будет:

$$j_p = \frac{1}{6} j_0 e^{-(E+\Delta E)/RT}, \qquad (1)$$

а на глубине $h + \Delta h$ среднее число скачков по направлению снизу вверх выразится

$$j_{p+\Delta p} = \frac{1}{6} j_0 e^{-(E+\Delta E+\gamma)/RT}, \qquad (2)$$

где j_0 — некоторый коэффициент (предэкспоненциальный множитель); множитель $\frac{1}{6}$ связан с тем, что рассматривается среднее число скачков в определенном направлении; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; $E + \Delta E$ — энергия активации скачка (самодиффузии) и $\gamma = \gamma(\Delta p)$ — приращение энергии активации самодиффузии, связанное с возрастанием давления. ΔE представляет собой изменение ионами потенциального барьера для активированных скачков молекул воды вблизи ионов сравнительно с величиной потенциального барьера для чистой воды [1]. Величины ΔE являются характеристиками гидратации ионов в растворах. Было показано, что ряду ионов свойственны положительные значения ΔE, а для некоторых ионов ΔE отрицатель-

ны, т. е. имеет место отрицательная гидратация [1]. Вычитая (2) из (1), имеем:

$$\Delta j = j_p - j_{p+\Delta p} = \frac{1}{6} j_0 (1 - e^{-\gamma/RT}) e^{-E/RT} \cdot e^{-\Delta E/RT},$$

или

$$\Delta j = Ae^{-\Delta E/RT}, \tag{3}$$

где

$$A = \frac{1}{6} j_0 (1 - e^{-\gamma/RT}) e^{-E/RT} *.$$

Для молекул воды, не входящих в ближайшее окружение ионов, $\Delta j = A$, т. к. $\Delta E = 0$. Знак величины A, очевидно, определяется знаком $1-e^{-\gamma/RT}$, так как остальные множители всегда положительны. Как отмечалось выше, энергия активации скачков для отдельных ионов с ростом давления увеличивается, а для молекул воды уменьшается. Поэтому для ионов $\gamma > 0$, для молекул воды $\gamma < 0$. Соответственно для ионов $e^{-\gamma/RT} < 1$ и $A > 0$, а для молекул воды $e^{-\gamma/RT} > 1$ и $A < 0$. Таким образом, согласно соотношению (3), увеличение давления с глубиной вызывает дополнительный поток ионов вниз, накладывающийся на общее движение артезианских вод в более глубокие горизонты. Для молекул же воды дополнительный поток имеет обратное направление (снизу вверх). С этим, по-видимому, и связано наблюдаемое, как правило, нарастание минерализации артезианских вод с глубиной **.

Появление градиентов концентрации неизбежно ведет к возникновению диффузионных потоков вещества в направлении выравнивания концентраций. При некоторых условиях диффузия могла бы подавить рассматриваемый процесс. Однако диффузия (снизу вверх) затруднена встречным потоком артезианских вод, движущихся вниз. Чем медленнее нисходящее движение вод, тем сильнее проявляется диффузия. Понятно, что небольшим Δh отвечают весьма малые Δp, однако в соответствии с теорией активированных скачков потоки частиц, наблюдаемые в жидкости, которая находится во внешнем поле, вызываются весьма малыми, но направленными возмущениями скачкообразного броуновского движения частиц: среднее число активированных скачков частиц (например, в 1 *мл* жидкости в 1 *сек*) огромно, так что даже весьма небольшие возмущения, если они носят направленный характер, вызывают макроскопические потоки [7]. Следует еще иметь в виду, что наблюдаемое нарастание минерализации артезианских вод с глубиной является результатом процесса, протекающего в течение длительного геологического времени.

Согласно соотношению (3), с увеличением давления с глубиной связано существование дополнительного потока всех ионов вниз. Однако для разных ионов дополнительные потоки и, соответственно, дополнительные скорости в направлении возрастания давления различны. Понятно, что движение разных ионов происходит при условии соблюдения электронейтральности раствора в целом. Величины потоков определяются главным образом значением экспоненциального множителя соотношения (3). Поток тем больше, чем меньше ΔE. Для ионов с положительными значениями ΔE поток невелик, но он возрастает по мере уменьшения ΔE. Поток больше при отрицательных ΔE, т. е. в случае ионов с

* Составляющая, связанная с общим движением артезианских вод, не рассматривается, так как подсчитываются дополнительные потоки.

** Изменение с глубиной среднего числа активированных скачков частиц растворов обусловлено рядом факторов (давление, температура, концентрация растворов и др.). Геотермический градиент действует в том же направлении, что и рост давления: с ростом температуры подвижность ионов с отрицательной гидратацией (а следовательно, и среднее число активированных скачков в единицу времени) увеличивается меньше, чем подвижность молекул воды.

отрицательной гидратацией. С увеличением отрицательных значений ΔE [с ростом (ΔE)] поток существенно увеличивается *.

В случае ионов с отрицательной гидратацией, с одной стороны, сравнительно велики дополнительные скорости движения ионов вниз, и, с другой стороны, велико различие скоростей для разных ионов [при отрицательных ΔE различия в значениях экспоненциального множителя выражения (3) для разных ионов сравнительно велики]. Из ионов, наиболее распространенных в природных условиях, отрицательная гидратация свойственна большинству анионов. Поэтому именно в случае анионов различия в величинах ΔE приводят к образованию отчетливо выраженных зон вертикальной гидрохимической зональности. В случае катионов можно говорить только о тенденции ионов с большими положительными значениями ΔE сосредоточиваться в верхних водоносных горизонтах артезианских бассейнов.

Значения ΔE для анионов тем меньше, чем меньше температурный коэффициент α_i подвижности аниона. При 21,5° для анионов CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Cl^-, Br^-, J^- $\alpha_i \cdot 100$ составляют, соответственно, 2,70; 2,37; 2,16; 2,15 и 2,13 [11,12]. Для аниона HCO_3^- величина α_i не определена, однако можно утверждать, что $\Delta E_{HCO_3^-} > \Delta E_{SO_4^{2-}}$. В самом деле, расстояние S—O в ионе SO_4^{2-} составляет 1,50Å, [13,14], в ионе CO_3^{2-} расстояние C — O составляет 1,31Å [15]. Поэтому среднее расстояние C — O в ионе HCO_3^- (безусловно весьма близкое к соответствующему расстоянию для иона CO_3^{2-}) меньше, чем расстояние S — O в ионе SO_4^{2-}. Таким образом, соотношение размеров ионов HCO_3^- и SO_4^{2-} таково, что движение иона SO_4^{2-} в растворе должно было бы быть более затруднено, чем движение иона HCO_3^-. Между тем $u_{HCO_3^-} < \frac{1}{2} u_{SO_4^{2-}}$ (u — подвижность ионов). Следует заключить, что энергия активации обмена ближайших молекул воды для иона HCO_3^- больше, чем для иона SO_4^{2-}, т. е. что $\Delta E_{HCO_3^-} > \Delta E_{SO_4^{2-}}$ (ион HCO_3^- гидратирован сильнее, чем ион SO_4^{2-}). $\Delta E_{HCO_3^-}$, вероятно, близко к сравнительно большой положительной величине $\Delta E_{CO_3^{2-}}$, так что иону HCO_3^- вообще не свойственна отрицательная гидратация.

Таким образом, по убыванию величины ΔE наиболее распространенные в природных водах анионы составляют следующий ряд:

$$HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- > Br^- > J^-.$$

Очевидно, что для рассматриваемых дополнительных скоростей движения анионов в артезианских водах вниз имеет место ряд:

$$HCO_3^- < SO_4^{2-} < Cl^- < Br^- < J^-.$$

С этим и может быть связано наблюдаемое явление вертикальной гидрохимической зональности артезианских вод. Действительно, скорости движения последних с глубиной в целом убывают. Соответственно в верхних артезианских горизонтах разгрузка осуществляется более интенсивно, и из общего потока артезианских вод происходит «слив» избыточных количеств растворов. Понятно, что этим растворам свойственно большее содержание тех анионов, у которых дополнительный поток вниз (нисходящее движение) относительно меньше. Поэтому по мере погружения артезианских вод в целом, из их состава постепенно исчезает сначала анион HCO_3^-, затем SO_4^{2-}, которые расходуются при разгрузке и уже

* При $\Delta E = 0$ экспоненциальный множитель соотношения (3) проходит через единицу и при дальнейшем убывании ΔE довольно резко возрастает.

не достигают более глубоких горизонтов. Чем медленнее нисходящее движение какого-либо иона, тем меньше глубина, начиная с которой он практически уже почти исчезает из состава артезианских вод. В глубоких артезианских горизонтах господствуют растворы, обогащенные анионами, у которых скорости нисходящего движения наибольшие (Cl^-, Br^-, J^-)*. Так как одновременно происходит нарастание минерализации, то кривые зависимости концентрации анионов HCO_3^- и SO_4^{2-} от глубины должны проходить через максимум (фигура).

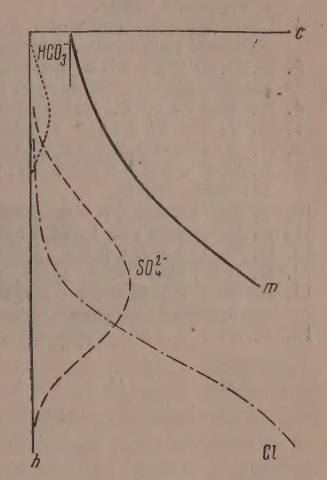


Схема изменения концентрации (c) анионов в артезианских водах и возрастания минерализации (m) с глубиной (общий случай). Кривая m смещена по оси абсцисс

Согласно изложенным представлениям обычно наблюдаемая вертикальная гидрохимическая зональность артезианских вод является следствием своего рода бародиффузии, протекающей в течение длительного геологического времени. При этом основную роль играют ионы, которым свойственна отрицательная гидратация. Следует отметить, что в настоящем сообщении не предполагалось сколько-либо подробно рассмотреть вопрос о вертикальной зональности. Имелось в виду лишь обратить внимание на возможную связь этого явления с механизмом самодиффузии и гидратацией ионов в водных растворах. Однако отнюдь не отрицается, что в природных условиях эта связь может нередко перекрываться воздействием ряда факторов.

В заключение укажем, что вообще, поскольку трансляционное движение ионов и молекул воды в растворах зависит от величин ΔE, от этих величин в большой мере зависит миграция различных ионов в водных растворах в геологических условиях. Величины ΔE и, в частности, явление отрицательной гидратации должны таким образом иметь большое значение в геохимии ряда элементов.

ВЫВОДЫ

1. Вопрос о вертикальной гидрохимической зональности артезианских вод следует рассматривать в связи с гидратацией ионов в растворах и особенностями теплового движения ионов и молекул воды растворов.

2. В условиях медленного нисходящего движения артезианских вод эти особенности приводят к возникновению дополнительных потоков частиц, накладывающихся на общее движение артезианских вод. Можно показать, что с дополнительными потоками связано как нарастание минерализации подземных вод с глубиной, так и закономерная смена гидрокарбонатных вод сульфатными, а затем хлоридными.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
и
Московский геолого-разведочный институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
27.VII.1956

* Для катиона K^+ величина $\Delta E < 0$ [2] и, подобно анионам Cl^-, Br^-, J^-, содержание K^+ в глубоких артезианских горизонтах должно заметно возрастать. Однако в связи с незначительным, по сравнению с Na^+, Ca^{2+} и Mg^{2+}, содержанием K^+ в подземных водах и недостаточным числом соответствующих анализов, об этом можно говорить лишь предположительно. Случаи, когда данное предположение все же подтверждается, известны (см., например, [4], стр. 97).

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН **1953**, 242.
2. О. Я. Самойлов, ЖФХ **29**, 1582 (1955).
3. Гидрохимические материалы, т. 24, Гидрохимический институт, АН СССР, Новочеркасск, 1955.
4. Совещание по вопросам формирования подземных вод (тезисы докладов), Лаборатория гидрогеологических проблем им. Ф. П. Саваренского, АН СССР, 1955.
5. К. В. Филатов, Материалы к познанию геологического строения СССР, издаваемые Моск. об-вом исп. природы, вып. 8, 12 (1947).
6. K. Wirtz, Z. Naturforschung **3a**, 672 (1948).
7. M. J. Polissar, J. Chem. Phys. **6**, 833 (1938).
8. О. Я. Самойлов, ДАН **101**, 125 (1955).
9. R. B. Cuddeback, R. C. Koeller, H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. **21**, 589 (1953).
10. О. Я. Самойлов, ДАН **102**, 1173 (1955).
11. E. Darmois, J. de Phys. **2**, 2 (1941).
12. О. Я. Самойлов, ДАН **77**, 633 (1951).
13. E. Darmois, J. chim. phys. **43**, 1 (1946).
14. А. Ф. Скрышевский, Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии, Материалы совещания, Киев, 1954, стр. 27.
15. А. Ф. Уэллс, Строение неорганических веществ, ИЛ, М., 1948.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 3

В. В. ГЕРАСИМОВ

ЗАЩИТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МЕТАЛЛОВ

Электрохимическая защита металлов находит все большее применение в различных отраслях народного хозяйства. Одним из основных вопросов расчета электрохимической защиты является определение защитного потенциала. Попытки рассчитать теоретически величину защитного потенциала делались неоднократно [1—4], однако ни одну из них нельзя признать удовлетворительной.

При расчете величины защитного потенциала для железа Харрел и Клерк [1] совершенно произвольно принимают: 1) защитный потенциал отвечает такому состоянию железа, когда у поверхности металла сумма концентрации ионов железа ($c_{Fe^{++}}$) и ионов гидроксила c_{OH^-} минимальна; 2) зависимость потенциала железа от концентрации его ионов в растворах, насыщенных кислородом, выражается уравнением Нернста.

Определение величины защитного потенциала сводится, по Харрелу и Клерку, к совместному решению двух уравнений:

$$c_{Fe^{++}} \cdot c^2_{OH^-} = 1{,}65 \cdot 10^{-15}, \quad (1)$$

$$E^0_{Fe^{++}} + \frac{0{,}059}{2} \lg c_{Fe^{++}} = E^0_{OH^-} - 0{,}059 \lg c_{OH^-}. \quad (2)$$

где $E^0_{F^{++}} = -0{,}44\ V$ — нормальный электродный потенциал железа; $E^0_{OH^-} = -14 \cdot 0{,}059 = -0{,}829\ V$.

Подставляя числовые значения в уравнение (2) и сделав соответствующие преобразования, получим

$$c_{Fe^{++}} \cdot c^2_{OH^-} = 63 \cdot 10^{-15}. \quad (3)$$

Графическое построение, выполненное на фиг. 1, показывает, что уравнения (1) и (2) несовместны, а следовательно, и расчеты, основанные на их совместном решении [1, 2], неверны.

Жук [3] и ряд других авторов принимают за защитный потенциал металла его равновесный потенциал вне зависимости от того, имеются ли в растворе ионы данного металла или другие ионы и молекулы, которые могут принимать участие в электродных реакциях. Рассмотрим случай, когда в растворе кроме ионов металла присутствуют ионы водорода и электролит насыщен кислородом. Обозначим скорость реакции ионизации металла F_1, скорость обратной реакции, т. е. переходы ионов из раствора, F_2. Скорость образования молекул водорода из его ионов обозначим F_3 и скорость обратной реакции перехода молекул водорода в состояние ионов F_4. Скорость восстановления кислорода F_5, скорость обратной реакции F_6. При стационарных условиях из постоянства числа зарядов на поверхности следует:

$$F_1 + F_4 + F_6 = F_2 + F_3 + F_5. \quad (4)$$

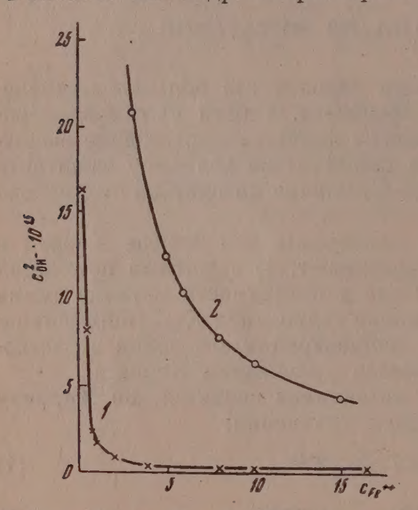
Скорость растворения металла выразится

$$F_1 - F_2 = F_3 + F_5 - F_4 - F_6. \quad (5)$$

Если потенциал, устанавливающийся при растворении металла, значительно отрицательнее обратимого водородного и кислородного электродов, можно пренебречь величинами F_4 и F_6 в уравнениях (4) и (5)

$$F_1 - F_2 = F_3 + F_5. \qquad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что скорость растворения (коррозии) металла в этом случае будет определяться скоростью водородной и кислородной деполяризации. Аналогичный случай для растворения свинца в кислоте был подробно разобран Колотыркиным и Фрумкиным [5]. Проведенные нами эксперименты показывают, что медь в растворе 0,1 *M* $CuSO_4$ и кадмий в растворе 0,1 *M* $CdSO_4$ (растворы насыщены кислородом) корродируют, несмотря на то, что потенциал металла и в том и в другом случае практически не отличается от равновесного (табл. 1).



Фиг. 1. Графическое выражение уравнений: *1* **— уравнения (1);** *2* **— уравнения (2)**

Рассмотрим другой случай, когда в растворе нет ионов данного металла. Помещаем металл (для определенности железо) в раствор хлористого натрия. От постороннего источника заполяризовываем образец до потенциала, соответствующего равновесному потенциалу железа ($\varphi_{c^0_{Fe}}$), при концентрации ионов металла, определяемой произведением растворимости соединения железа FeR

$$[c^0_{Fe}]\,[c^0_R] = \text{const}. \qquad (7)$$

Поскольку концентрация ионов железа как в растворе, так и в приэлектродном слое, равна практически нулю, скорость реакции перехода ионов из раствора F_2 будет заведомо меньше скорости растворения металла F_1. За счет растворения металла в приэлектродном слое появится какое-то количество ионов железа. Если раствор интенсивно размешивается и скорость диффузии ионов железа из приэлектродного слоя

Таблица 1

Обратимые потенциалы и коррозия металлов в растворе собственных ионов

Металл	Среда	Обратимый потенциал по н. в. э. в V		Скорость коррозии $k \cdot 10^4$ в $г/дм^2$·сутки
		рассчитанный	измеренный	
Медь	0,1 *M* $CuSO_4$	+0,293	+0,303	185
Кадмий	0,1 *M* $CdSO_4$	—0,453	—0,440	253

F_3 больше, чем F_1, концентрация ионов железа c^0_{Fe}, соответствующая произведению растворимости, не будет достигнута. Вследствие этого F_2 при потенциале $\varphi_{c^0_{Fe}}$ будет всегда меньше F_1 и металл будет корродировать.

Так как в растворе, где протекает процесс коррозии, как правило, содержание посторонних солей (например, хлористого натрия) значительно больше, чем концентрация ионов железа, то ток будет в основном переноситься ионами натрия и хлора, и действием электрического поля на диффундирующие ионы железа можно пренебречь.

Если $F_3 < F_1$, то в приэлектродном слое установится некоторая концентрация ионов железа c_{Fe}, определяемая соотношением F_1, F_2 и F_3.

При заданном потенциале $\varphi_{c^0_{Fe}}$

$$F_1 = k_1 \exp \frac{\beta F}{RT} \varphi_{c^0_{Fe}}, \tag{8}$$

$$F_2 = k_2 c_{Fe} \exp - \frac{\alpha F}{RT} \varphi_{c^0_{Fe}}, \tag{9}$$

$$F_3 = k_3 D c_{Fe}, \tag{10}$$

где k_1, k_2 и k_3 — постоянные, α, β, F, R, T — обычно принятые обозначения, а D — коэффициент диффузии ионов железа. Тогда в стационарных условиях при постоянстве концентрации ионов железа в приэлектродном слое

$$F_1 = F_2 + F_3. \tag{11}$$

$$K_1 \exp \frac{\beta F}{RT} \varphi_{c^0_{Fe}} = \left(k_2 \exp \frac{-\alpha F}{RT} \varphi_{c^0_{Fe}} + k_3 D\right) c_{Fe}, \tag{12}$$

$$c_{Fe} = \frac{k_1 \exp \frac{\beta F}{RT} \varphi_{c^0_{Fe}}}{k_2 \exp \frac{-\alpha F}{RT} \varphi_{c^0_{Fe}} + k_3 D}. \tag{13}$$

Так как $\varphi_{c^0_{Fe}}$ выбран нами, как равновесный потенциал железа при концентрации его ионов c^0_{Fe}, то

$$k_1 \cdot \exp \frac{\beta F}{RT} \varphi_{c^0_{Fe}} = k_2 c^0_{Fe} \exp \frac{-\alpha F}{RT} \varphi_{c^0_{Fe}}, \tag{14}$$

$$c^0_{Fe} = \frac{k_1 \exp \frac{\beta F}{RT} \varphi_{c^0_{Fe}}}{k_2 \exp \frac{-\alpha F}{RT} \varphi_{c^0_{Fe}}}. \tag{15}$$

Сравнение выражений (13) и (15) показывает, что $c_{Fe} < c^0_{Fe}$, т. е. установившаяся концентрация ионов железа меньше, чем концентрация c^0_{Fe}, задаваясь которой мы выбрали защитный потенциал $\varphi_{c^0_{Fe}}$. Вследствие этого потенциал $\varphi_{c^0_{Fe}}$ не является равновесным при установившейся концентрации c_{Fe} и скорость растворения металла $F_1 - F_2$ будет пропорциональна скорости диффузии ионов металла из приэлектродного слоя.

Из изложенного следует, что какой бы концентрацией ионов железа в приэлектродном слое мы ни задавались и ни рассчитывали соответственно ей равновесного потенциала, всегда установившаяся концентрация ионов железа будет меньше равновесной, при этом потенциале будет сохраняться равенство (11), и металл будет корродировать. Экспериментальная проверка показала, что равновесный потенциал железа, рассчитанный, исходя из концентрации ионов железа, определяемой произведением растворимости $Fe(OH)_2$ и равный, по данным Жук [3], в нейтральных средах —0,514÷ —0,618 V (по нормальному водородному электроду), не является

защитным. Так, скорость коррозии железа в растворе 1,5%-ного хлористого натрия при потенциале —0,618 V равна 0,0072 *г/дм²·сутки*, в то время как скорость коррозии стали без наложения защитного потенциала равна 0,0117 *г/дм²·сутки*. Не следует также забывать, что при равновесном потенциале скорость анодной реакции растворения металла не равна нулю, а лишь равна скорости обратной реакции разряда ионов металла.

Механические свойства металла, высадившегося из раствора в результате разряда его ионов, не тождественны свойствам литого или катанного металла. Исходя из этих соображений, электрохимическая защита должна обеспечить не только постоянство веса металла, что достигается при $F_1 = F_2$, но и уменьшение скорости реакции ионизации металла F_1.

Несостоятельность рассмотренных выше методов расчета величины защитного потенциала требует создания рационального метода расчета этой величины, чему и посвящается последующая часть предлагаемой работы. В качестве исходной предпосылки для расчета величины защитного потенциала принимается следующее: если в процессе анодного растворения металла наиболее медленной стадией является ионизация металла, то скорость анодной реакции растворения металла (i_a), а следовательно, и скорость коррозии, согласно основным положениям электрохимической кинетики, при прочих равных условиях, зависит от потенциала металла следующим образом:

$$i_a = k \exp \frac{\varphi \beta n F}{RT}. \tag{16}$$

При установившемся стационарном потенциале металла ($\varphi_{ст}$) скорость анодного процесса $i_{a_{ст}}$ равна

$$i_{a_{ст}} = k \exp \frac{\varphi_{ст} \beta n F}{RT}. \tag{17}$$

При достижении защитного потенциала $\varphi_з$ скорость анодного процесса $i_{a_з}$ равна:

$$i_{a_з} = k \exp \frac{\varphi_з \beta n F}{RT}. \tag{18}$$

Деля уравнение (17) на (18), получим после несложных преобразований

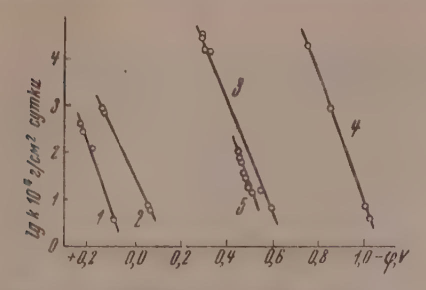
$$\varphi_з = \varphi_{ст} - b \lg \frac{i_{a_{ст}}}{i_{a_з}}; \qquad b = \frac{RT}{\beta n F} 2{,}3. \tag{19}$$

Данные ряда авторов [6—8], представленные на фиг. 2 и 3, показывают, что имеет место линейная зависимость между логарифмом скорости коррозии металла и величиной его потенциала.

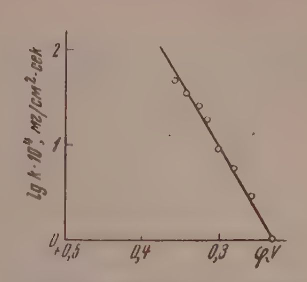
Большинство приведенных в табл. 2 экспериментально найденных значений «b» заключается в интервале 0,07—0,09 V, т. е. несколько больше, чем значение «b», рассчитанное для $\beta = \frac{1}{2}$ и $n = 2$. Однако эти величины близки к значению b, полученному Колотыркиным и Фрумкиным [9] при исследовании потенциала никеля в растворе соляной кислоты в зависимости от скорости анодного растворения. Для практических целей расчета защитного потенциала можно принять $b = 0{,}1 V$. Таким образом, для расчета защитного потенциала по уравнению (19) необходимо знать: 1) стационарный потенциал металла $\varphi_{ст}$; 2) скорость коррозии при $\varphi_{ст} - i_{a_{ст}}$ и задаться величиной скорости коррозии при $\varphi_з - i_{a_з}$.

Скорость коррозии стали при $\varphi_з$ выбирается, исходя из допустимых

коррозионных потерь защищаемой конструкции. Нами была предпринята экспериментальная проверка уравнения (19). За $i_{a_з}$ принималась величина 10^{-4} г/дм²·сутки, наименьшие коррозионные потери, которые могли быть зафиксированы при взвешивании на аналитических весах с точностью



Фиг. 2. Зависимость логарифма скорости коррозии от потенциала металла: 1— медь в 0,1 N HNO_3; 2— медь в 0,1 N HCl; 3 — железо в 0,1 N HCl; 4 — цинк в 0,1 N HCl; 5 — железо в 0,05%-ном Na_2SO_4; 6 — железо в 0,05%-ном NaCl



Фиг. 3. Зависимость логарифма скорости коррозии меди в растворе 0,8 N CuCl от величины потенциала (по Н. Д. Томашову)

до 10^{-4} г. Так как $i_{a_{ст}}$ выражается в тех же единицах, что и $i_{a_з}$, уравнение (19) приобретает простой вид

$$\varphi_з = \varphi_{ст} - 0{,}1 \lg i_{a_{ст}}. \qquad (20)$$

Исходя из определенных экспериментально $i_{a_{ст}}$ и $\varphi_{ст}$, были вычислены защитные потенциалы для меди, цинка, кадмия, магния, свинца, железа,

Таблица 2

Экспериментально найденные значения «b»

Металл	Среда	Значение «b» в V	Ссылки на литературу
Медь	0,1 N HNO_3	0,070	[6]
Медь	0,1 N HCl	0,095	[6]
Железо	0,1 N HCl	0,084	[6]
Цинк	0,1 N HCl	0,075	[6]
Железо	0,05%-ной Na_2SO_4	0,075	[8]
Железо	0,05%-ной NaCl	0,072	[8]
Медь	0,8 N CuCl	0,070	[7]

чугуна в растворе 1,5%-ного хлористого натрия и для железа в искусственной озерной воде (0,012% NaCl). Были определены коррозионные потери перечисленных металлов при рассчитанных по формуле (20) защитных потенциалах. Экспериментальные данные сведены в табл. 3. Из данных табл. 3 следует, что скорость коррозии исследуемых металлов при рассчитанных по формуле (20) величинах защитных потенциалов для всех металлов, за исключением свинца, отличается от принятой в расчете величины $i_{a_з}$ не больше, чем на $1 \cdot 10^{-4} \cdot 2$, т. е. имеет место вполне удовлетворительное согласование экспериментальных и расчетных данных и зависимость (19) может быть использована для расчета защитных потенциалов.

Предлагаемый метод расчета защитных потенциалов не может применяться в тех случаях, когда: 1) имеет место пассивирование металла; 2) скорость коррозии металлов резко увеличивается с подщелачиванием приэлектродного пространства, что имеет место, например, в случае

коррозии алюминия; 3) в процессе анодного растворения металлов наиболее медленной стадией является диффузия ионов металла от электрода; 4) при других нарушениях экспоненциальной зависимости между скоростью анодного процесса растворения металла и величиной его потенциала.

Таблица 3

Вычисленные и экспериментально полученные значения защитных потенциалов для ряда металлов в растворе 1,5%-ного хлористого натрия

Металл	$\varphi_{ст}$ по н. в. э. в V	$i_{a_{ст}} \cdot 10^4$ в г/дм²·сутки	$\lg i_{a_{ст}} \cdot 10^4$ в г/дм²·сутки	$\varphi_з$ по н. в. э. в V	Скорость коррозии при $\varphi_з$ $i_{a_з} \cdot 10^4$ г/дм²·сутки
Медь	+0,030	21	1,32	—0,102	0,0
Цинк	—0,800	370	2,57	—1,057	0,0
Кадмий	—0,500	246	2,39	—0,739	0,0
Магний	—1,300	1350	3,13	—1,613	0,0
Свинец	—0,310	125	2,1	—0,520	5,0
Железо	—0,503	118	2,07	—0,710	1,0
Чугун	—0,460	182	2,6	—0,720	0,5
Железо в искусственной озерной воде	—0,442	104	2,02	—0,644	2,0

Если в процессе анодного растворения металла наиболее медленной стадией является диффузия ионов металла из приэлектродного слоя в глубь раствора, то скорость анодной реакции растворения металла, а следовательно, и скорость коррозии, будет зависеть от концентрации ионов железа в приэлектродном слое (c_{Fe}) по уравнению

$$i_a = k_3 D c_{Fe}. \qquad (21)$$

Концентрация ионов металла в глубине раствора равна нулю. Исходя из величины допустимых коррозионных потерь, задаемся величиной $i_{a_з}$ и определяем из уравнения (21) соответствующую ее «защитную» концентрацию ионов железа в приэлектродном слое $c_{Fe_з}$. В свою очередь концентрация ионов металла в приэлектродном слое связана с величиной потенциала металла уравнением (12), которое в данном случае примет следующий вид

$$k_1 \cdot \exp \frac{\beta F}{RT} \varphi_з = k_2 c_{Fe_з} \exp \frac{-\alpha F}{RT} \varphi_з + k_3 D c_{Fe_з}. \qquad (22)$$

Решая уравнение относительно $\varphi_з$, получим значение защитного потенциала, отвечающего принятой нами допустимой скорости коррозии $i_{a_з}$. Аналитическое решение уравнения (22) встречает серьезные трудности; целесообразно решать это уравнение графически.

В заключение приношу глубокую благодарность Я. М. Колотыркину и А. Н. Фрумкину за ценные указания, сделанные ими при обсуждении настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены методы расчета защитного потенциала, предложенные Харелл, Клерком и Жук. Показана непригодность этих методов для расчета величины защитного потенциала.

2. Дан новый метод расчета защитных потенциалов. В основу его положена экспоненциальная зависимость скорости анодного процесса растворения металла от потенциала.

3. Предлагаемый метод расчета защитных потенциалов металлов проверен на меди, цинке, кадмии, магнии, свинце, железе, чугуне в рас-

творе 1,5%-ного хлористого натрия и для железа в искусственной озерной воде. Показано хорошее согласование рассчитанных и экспериментально определенных величин защитного потенциала.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
16.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Harrel, M. Clerc, Petrol. Eng. 11, № 1, 38 (1939).
2. И. Н. Францевич и Т. Ф. Францевич-Заблудовская, ЖПХ 22, № 8 (1949).
3. Н. П. Жук, ЖФХ 28, № 10, 1869 (1954).
4. R. B. Mears, R. R. Brown, Trans. Electrochem. Soc. 74, 519 (1938).
5. Я. М. Колотыркин и А. Н. Фрумкин, ЖФХ 15, 347 (1941).
6. Л. Н. Ягупольская, Защитные потенциалы некоторых металлов в условиях катодной защиты, Диссертация, Киев, 1952.
7. Н. Д. Томашов, ДАН 24, № 2, 151 (1939).
8. G. R. Kehn, E. J. Wilhelm, Corrosion, № 5, 156 (1951).
9. Я. М. Колотыркин и А. Н. Фрумкин, ДАН 33, № 7—8, 451 (1941).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 3

А. А. БАЛАНДИН, М. Б. НЕЙМАН, О. К. БОГДАНОВА, Г. В. ИСАГУЛЯНЦ, А. П. ЩЕГЛОВА и Е. И. ПОПОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ДИВИНИЛА ИЗ БУТАН — БУТИЛЕНОВЫХ СМЕСЕЙ

При дегидрогенизации бутана, бутилена или бутан — бутиленовых смесей над катализаторами, содержащими окись хрома, образуются значительные количества углистых отложений [1] на катализаторе. Если реакция ведется при разбавлении водяным паром [2], то углистого отложения почти не получается, но в продуктах реакции появляется углекислый газ, который составляет почти половину всех побочных продуктов, в силу чего исследование путей образования углекислого газа приобретает не только теоретическое, но и практическое значение. Большой интерес представляет решение вопроса о том, является ли углекислый газ действительно побочным продуктом дегидрогенизации бутилена, т. е. образуется ли он параллельно с дивинилом или получается в результате превращения последнего.

Образование углистого отложения на катализаторе при дегидрогенизации бутана исследовалось Блю с сотрудниками с применением радиоуглерода [3]. Опыты проводились при 550° с добавлением меченого бутилена. Было показано, что в указанных условиях доля бутана в образовании углистого отложения составляет 25%; образование остальных 75% относилось авторами за счет бутилена или дивинила.

Мы исследовали путь образования углекислого газа в условиях дегидрогенизации бутан — бутиленовых смесей [4] при разбавлении водяным паром над хромовым катализатором при 635°.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Если рассматривать схему реакции, где имеется возможность образования углекислого газа из двух продуктов A_1 и A_2, обладающих удельными активностями α_1 и α_2

$$A_1 \xrightarrow{w_1} CO_2 \xleftarrow{w_2} A_2$$

(где w_1 и w_2 — соответственно скорости реакции превращения A_1 и A_2 в CO_2), то при помощи изотопно-кинетического метода [5] можно определить отношение констант скоростей реакции w_1 и w_2.

Суммарная скорость образования углекислого газа:

$$\frac{dc_{CO_2}}{d\tau} = w_1 + w_2. \tag{1}$$

По такому же закону будет происходить и накопление радиоактивности в углекислом газе:

$$\frac{d\overset{*}{c}_{CO_2}}{d\tau} = \overset{*}{w_1} + \overset{*}{w_2}\,, \tag{2}$$

где $w_i^* = \alpha_i w_i$. Дифференцируя выражение $c_{CO_2}^* = \alpha_{CO_2} c_{CO_2}$, получим

$$\frac{dc_{CO_2}^*}{d\tau} = \frac{d\alpha_{CO_2}}{d\tau} c_{CO_2} + \frac{dc_{CO_2}}{d\tau} \alpha_{CO_2}. \quad (3)$$

Если скорости w_1 и w_2 для каталитической реакции выразить следующим образом [6]

$$w_1 = k_1' \frac{a_1 c_1}{1 + \Sigma a_i c_i} = k \frac{c_1}{1 + \Sigma a_i c_i}; \quad w_2 = k_2' \frac{a_2 c_2}{1 + \Sigma a_i c_i} = k_2 \frac{c_2}{1 + \Sigma a_i c_i}, \quad (4)$$

где k_1' — константа скорости реакции; a_i — адсорбционные коэффициенты, а c_i — концентрации соответствующих продуктов, то из уравнений (2)—(4) получим следующее выражение для удельной активности углекислого газа:

$$\alpha_{CO_2} = \frac{\alpha_1 k_1 \frac{c_1}{1 + \Sigma a_i c_i} + \alpha_2 k_2 \frac{c_2}{1 + \Sigma a_i c_i} - \frac{d\alpha_{CO_2}}{d\tau} c_{CO_2}}{k_1 \frac{c_1}{1 + \Sigma a_i c_i} + k_2 \frac{c_2}{1 + \Sigma a_i c_i}}. \quad (5)$$

Это выражение сильно упрощается, если удельная активность мало меняется по времени. Тогда можно пренебречь последним членом в числителе (5) и получить следующее выражение:

$$k_1 / k_2 = \frac{c_2 (\alpha_2 - \alpha_{CO_2})}{c_1 (\alpha_{CO_2} - \alpha_1)}. \quad (6)$$

Таким образом, для определения отношения констант скоростей образования углекислого газа из двух веществ требуется знать отношения концентраций этих веществ и удельные активности этих двух веществ и углекислого газа. Эти величины можно взять из данных опытов по дегидрогенизации смеси бутан C^{14}-бутилен, описанных в предыдущей работе [4], и определить отношение констант скоростей образования углекислого газа из бутана и бутилена. Необходимые данные собраны в табл. 1.

Таблица 1

Удельная активность продуктов на 1 *mM* в процентах к исходной активности бутана

Для углекислого газа величина взята с коэффициентом 4

№ опыта	τ в сек.	Исходные вещества		Конечные продукты				k_1/k_2
		C_4H_{10}	C_4H_8	C_4H_{10}	C_4H_8	C_4H_6	CO_2	
22	1,11	100	0	99,8	0,48	0,39	2,76	0,024
23	1,74	100	0	99,7	0,77	0,29	1,84	0,011
21	2,56	100	0	98,8	0,97	0,48	2,29	0,014
						Среднее		0,016±0,005

Поскольку удельные активности бутилена и дивинила в этих опытах очень близки, а отношение концентраций бутана к сумме бутилена и дивинила мало отличается от единицы, то соотношение констант скоростей образования углекислого газа из бутана и из бутилена и дивинила (в сумме), данное в табл. 1, определялось по упрощенной формуле:

$$k_1 / k_2 = \frac{\alpha_2 - \alpha_{CO_2}}{\alpha_{CO_2} - \alpha_1}. \quad (7)$$

Таким образом, только ~ 1,5% углекислого газа образуется в наших условиях из бутана.

В цитируемой выше работе [3], при изучении реакции дегидрогенизации бутана (550°, без разбавления паром) с применением добавок меченого бутилена было найдено, что углистые отложения на катализаторе также образуются в основном из бутилена (или дивинила), но доля бутана в процессе составляет 25%. Причина этого расхождения будет выяснена ниже.

Из данных табл. 1 нельзя еще определить отдельно степени участия в образовании углекислого газа бутилена и дивинила. Можно только сказать, что в сумме эти два углеводорода дают более 98% углекислого газа. Для определения степени участия бутилена и дивинила в образовании углекислого газа была проведена работа с применением меченого дивинила.

Опыты проводились, как в предыдущей работе [5], со смесью неактивных бутана и бутилена с добавкой меченого радиоуглеродом дивинила, взятых соответственно в количестве 48,0, 50,3 и 1,7%. Чтобы избежать потери дивинила за счет растворения, газометр с исходной смесью был заменен большой колбой, откуда смесь подавалась при помощи насоса [7]. Результаты опытов даны в табл. 2.

Таблица 2

Удельная активность продуктов на 1 *mM* в процентах к исходной активности дивинила

Для углекислого газа величина взята с коэффициентом 4

№ опыта	τ в сек	Исходные продукты			Конечные продукты			
		C_4H_{10}	C_4H_8	C_4H_6	C_4H_{10}	C_4H_8	C_4H_6	CO_2
24	1,19	0	0	100	0	0,9	8,6	7,8
25	1,48	0	0	100	0	0,8	7,7	6,9
26	3,6	0	0	100	0	—	4,6	4,9

Как видно, удельная активность углекислого газа близка к удельной активности дивинила. Определение отношения констант вышеописанным методом для бутилена (k_1) и дивинила (k_2) дает величину (для опытов 24 и 25) $k_1/k_2 = 0,08$, что означает, что более 90% углекислого газа образуется из дивинила; константы скоростей образования углекислого газа из дивинила, бутилена и бутана относятся, как 60 : 4 : 1. Как видно, теперь отношение констант образования углекислого газа из бутана и бутилена мало отличается от полученного в цитированной работе [3], и указанное выше расхождение объясняется, по-видимому, тем, что в условиях дегидрогенизации бутана дивинил почти не образуется.

Сопоставление наших данных и данных работы [3] свидетельствует о том, что образование углистой пленки на катализаторе при работе без водяного пара и образование углекислого газа при работе с паром — родственные процессы. В последнем случае водяной пар или удаляет углистые отложения, или препятствует их образованию, окисляя соответствующие промежуточные продукты.

Из результатов определения отношения констант скоростей образования углекислого газа в рассматриваемом процессе видно, что последнее протекает не параллельно с образованием дивинила, а является (в основной массе) результатом вторичной реакции разложения дивинила

ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс образования углекислого газа в условиях дегидрогенизации бутан — бутиленовых смесей.

2. Определено отношение констант скоростей образования углекислого газа из бутана, бутилена и дивинила.

3. Показано, что в основной массе углекислый газ получается в результате разложения дивинила.

4. Показано, что процесс образования углекислого газа близок к процессу образования углистых отложений на катализаторе при работе без разбавления водяным паром.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР и
Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
2.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, М. Н. Марушкин и Л. И. Павлов, ДАН **32**, 136 (1941).
2. А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН **1946**, 497; **1955**, 723.
3. R. W. Blue, V. C. F. Holm, R. B. Regier, E. Fast, L. E. Heckelsberg, Ind. Eng. Chem. **44**, № 11, 2710 (1952).
4. А. А. Баландин, М. Б. Нейман, О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, А. П. Щеглова и Е. И. Попов, Изв. АН СССР, ОХН **1957**, 157.
5. М. Б. Нейман, ЖФХ **28**, 1235 (1954).
6. А. А. Баландин, ЖОХ **12**, 153 (1942).
7. В. В. Патрикеев, Зав. лаб. № 10, 1269 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 3

Э. А. БЛЮМБЕРГ и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

ОКИСЛЕНИЕ ПАРАФИНА, ИНИЦИИРОВАННОЕ ДВУОКИСЬЮ АЗОТА

Процесс окисления парафина кислородом воздуха до настоящего времени исследовался главным образом в связи с весьма важной практической задачей получения жирных кислот с числом углеродных атомов от 10 до 20. Возможность осуществления и рентабельность такого производства доказана опытом работы нескольких заводов, применяющих в качестве катализирующих агентов перманганат и окислы марганца. Однако существующий технологический процесс не свободен от ряда серьезных недостатков, связанных главным образом с необходимостью введения в систему твердого катализатора во взвешенном состоянии. В связи с этим представляется интересным осуществить процесс окисления парафина путем применения предложенного одним из нас [1] метода газового инициирования цепных жидкофазных реакций. Сущность этого метода заключается в том, что к поступающему в реакционный сосуд воздуху (или кислороду) добавляется газ, катализирующий процесс окисления (NO_2, Cl_2, O_3, HBr и др.), причем после некоторого периода инициирования реакции подача газа-катализатора прекращается и окисление продолжается воздухом или кислородом, но уже в отсутствие катализатора. Эффективность метода газового инициирования была проверена на примере окисления н. декана и гексадекана при инициировании процесса окисления бромистым водородом, двуокисью азота и хлором [2].

Настоящая работа ставит своей целью изучение кинетики и химизма инициированного двуокисью азота окисления парафина. Тем самым делается попытка перехода от изучения индивидуальных углеводородов к их сложной смеси, т. е. к объекту, имеющему непосредственное практическое значение.

В литературе (главным образом патентной) встречаются работы по окислению парафина азотной кислотой [3] и воздухом, содержащим окислы азота [4,5]. Эти работы имеют своей целью замену кислорода воздуха более эффективным окислителем парафина и представляют собой химические исследования конечного состава продуктов реакции. Работа Эплера и Хассельквиста [4] посвящена изучению катализированного окисления парафина воздухом, содержащим NO_2. Через расплавленный парафин при 130° непрерывно продувался воздух, содержащий 10% NO_2. В качестве катализатора использовался ванадат аммония. Через 9 *ч* после начала окисления в продуктах реакции определяется 31,6% окси- и дикарбоновых кислот, 31,6% жирных кислот, 36,8% неомыляемых соединений. Окисленный парафин приобретает в этих условиях темно-коричневую окраску, свидетельствующую, очевидно, о сильном смолообразовании. Поскольку в работе не приводится результатов катализированного ванадатом аммония окисления парафина в отсутствие NO_2, то нельзя судить о том, каково собственно действие NO_2 на состав и выходы продуктов окисления. Применение же двуокиси азота не в качестве постоянной добавки к поступающему на окисление воздуху, а в качестве газового катализатора во время периода инициирования было изучено и описано впервые одним из нас в цитированных выше работах [1, 2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного вещества, подвергающегося окислению, использовался парафин марки Кепсен (ГДР), содержащий 95% углеводородов нормального строения и небольшие количества разветвленных и непредельных углеводородов. В качестве окислителя использовался кислород воздуха и, в отдельных опытах, чистый кислород. Окисление производилось в окислительных ячейках со стеклянными фильтрами для распределения воздуха. Подробное описание этой ячейки и методики проведения опытов приведено в работе [6], посвященной изучению кинетики и химизма окисления н.декана. Газовое инициирование процесса окисления осуществлялось путем подачи в течение определенного времени от начала реакции воздуха, содержащего NO_2. Для этого к потоку воздуха примешивалась NO. Окись азота получалась при взаимодействии растворов $FeCl_3$ и $NaNO_2$ в присутствии HCl и собиралась в газометре над водой. Скорость подачи воздуха и NO измерялась реометрами. Скорость подачи воздуха поддерживалась постоянной и равной 20 *л/ч*. Специальными опытами было показано, что увеличение скорости струи выше 10 *л/ч* не приводит к изменению выходов продуктов реакции. Таким образом, скорость подачи воздуха 20 *л/ч* в наших опытах была достаточно большой и позволяла пренебречь незначительным расходом кислорода воздуха на окисление NO до NO_2 во время инициирования. По окончании процесса инициирования подача окиси азота прекращалась и дальнейшее окисление велось кислородом воздуха без всякого катализатора или инициатора. Все опыты (за исключением опытов с переменным температурным режимом) проводились при постоянной температуре 127°.

Окисленный парафин анализировался на содержание перекисей, карбонильных соединений, спиртов, кислот и эфиров. Навески парафина, отбираемые через определенные промежутки времени от начала реакции, растворялись в смеси бензина со спиртом. Перекиси определялись двумя путями — химическим и полярографическим. Йодометрическое определение перекисей производилось путем прибавления к пробе (0,4 *г* окисленного парафина) смеси 1 *мл* хлороформа, 1 *мл* уксусной кислоты и 2 *мл* насыщенного спиртового раствора KJ. Получаемый раствор продувался азотом или CO_2 для удаления растворенного кислорода и оставлялся на сутки в темноте, после чего выделившийся йод оттитровывался 0,01 *N* раствором тиосульфата натрия.

В литературе, посвященной методике полярографического анализа, встречаются указания на возможность полярографического определения органических перекисей в неводных средах [7, 8]. В настоящей работе в качестве растворителя окисленного парафина при полярографическом анализе применялась смесь бензола и метилового спирта (в отношении 3 : 1), содержавшая 0,1 *экв* LiCl. Такой смешанный растворитель служил таким образом одновременно и фоном для электровосстановления перекисей. Для удаления кислорода, растворенного в исследуемой пробе, перед началом восстановления производилось 30-минутное продувание раствора в электролитическом сосуде током водорода. После такого продувания на полярограммах фона не наблюдается никаких волн, мешающих определению перекисей. Градуировка капилляра для количественного определения перекисей производилась по растворам перекиси водорода известной концентрации.

Типичная полярограмма такого раствора на фоне 0,1 *N* LiCl представлена на фиг. 1. На этой же фигуре приведена полярограмма раствора пробы окисленного парафина (кривая *2*). В обоих случаях, как видим, наблюдаются хорошо очерченные волны с одинаковым потенциалом полуволны — 0,85 V, что свидетельствует об идентичности перекисных групп в обеих пробах.

Спирты определялись в виде соответствующих нитритов [9]. С этой

целью к растворенной в 5 *мл* бензина (предварительно очищенного серной кислотой и отогнанного в пределах 50—115°) навеске окисленного парафина добавлялось 0,2 *мл* 5 *N* HCl и 0,5 *мл* 25%-ного раствора $NaNO_2$. Образовавшийся при этом нитрит переходил в бензиновый слой, который отделялся от водного слоя, отмывался от окислов азота 0,1 *N* NaOH и фотометрировался на спектрофотометре СФ-4 при длине волны 360$m\mu$.

Карбонильные соединения определялись при помощи 5%-ного раствора солянокислого гидроксиламина в этиловом спирте. После 10-минутного нагревания на водяной бане выделившаяся HCl оттитровывалась 0,1 *N* спиртовым раствором щелочи в присутствии бромфенолблау при — 50 и — 70° (титрование при низкой температуре обеспечивает значительно более резкий переход окраски индикатора). Кислоты определялись титрованием 0,1 *N* спиртовым раствором щелочи в присутствии фенолфталеина. Эфиры определялись путем омыления пробы в течение часа на водяной бане, взятой в избытке 1 *N* спиртовой щелочью, с последующим титрованием избытка щелочи 0,1 *N* раствором HCl в присутствии фенолфталеина. При определении эфиров учитывалось количество кислот, имевшихся в анализируемой пробе.

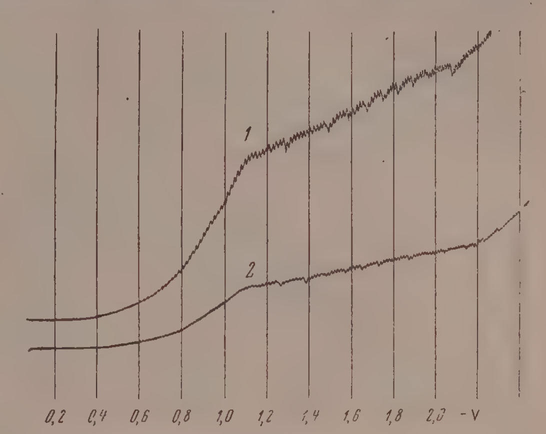
Следует заметить, что двуокись азота, вводившаяся в реакцию во время инициирования, ни сама по себе, ни в виде каких-либо образовавшихся при ее участии соединений, не мешала ни одному из приведенных выше определений. Максимальное количество взятой NO_2 составляло 10^{-4} *мол* на обычную навеску окисленного продукта (0,4 *г*), что находится вне пределов точности химического анализа. При полярографическом анализе специальными опытами было показано, что после продувания через парафин при 127° воздуха, содержащего максимальное в условиях наших опытов количество NO_2, никаких волн на полярограммах парафина не наблюдается. Точно так же в пробе, взятой сразу после инициирования, не наблюдается никакого поглощения света при 360 $m\mu$.

Результаты анализа выражались в общепринятых условных единицах— перекисных, карбонильных, спиртовых, кислотных, эфирных числах. Перекисное число выражалось обычно в количестве J_2 (в процентах), выделившегося при реакции перекиси, содержащейся в 1 *г* пробы, с KJ. Кислотные и карбонильные числа представляют собой число миллиграммов KOH, пошедшее на титрование 1 *г* окисленного продукта (в случае карбонильных на титрование HCl, образовавшейся при реакции с гидроксиламином). Эфирное число определялось как число миллиграммов KOH, израсходованное на омыление эфиров, содержащихся в 1 *г* пробы. Определение спиртов в парафине обычно производилось методом ацетилирования, и в соответствии с этим спиртовые (ацетильные) числа определялись как число миллиграммов KOH, необходимое для нейтрализации уксусной кислоты, образующейся при омылении ацетилированного продукта. При спектрофотометрическом анализе концентрация спирта определялась путем сравнения интенсивности поглощения света (360 $m\mu$) исследуемым раствором с предварительной градуировкой по растворам спирта известной концентрации. В нашем случае градуировка производилась по бутиловому спирту, и спиртовые числа даются в пересчете на этот спирт.

Опытные данные и обсуждение результатов опытов

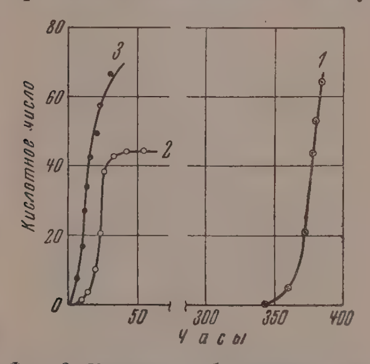
Окисление парафина в отсутствие катализаторов или инициаторов характеризуется весьма длительным периодом индукции, в течение которого не наблюдается сколько-нибудь заметного изменения состава реагирующей смеси. Так, в условиях наших опытов при окислении парафина марки Кепсен кислородом воздуха при 127° период индукции равен 366 *ч*. Применение метода газового инициирования при окислении парафина приводит к качественно новым результатам. Так, первые опыты показа-

ли, что если через предназначенный к окислению парафин продувать воздух, содержащий 10% NO_2, в течение только одной минуты в начале реакции, а дальнейшее окисление вести воздухом, не содержащим NO_2, то период индукции сокращается с 366 *ч* до 8—10 *ч*. По окончании периода индукции как в случае некатализированного окисления, так и при инициировании NO_2, начинается автоускоряющийся процесс окисления парафина, приводящий к образованию перекисей, спиртов, карбонильных соединений, кислот и эфиров.



Фиг. 1. Полярограммы электровосстановления гидроперекиси н.декана (кривая *1*) и перекисей, образующихся при окислении парафина, инициированном в течение 30 *мин* воздухом, содержащим 0,35% NO_2 (кривая *2*)

Эффект газового инициирования наглядно демонстируется кинетическими кривыми накопления кислот, представленными на фиг. 2. Концентрация кислот на фиг. 2, так же как и на всех последующих, выражена в кислотных числах. Кривая *1* отражает кинетику образования кислот при неинициированном окислении парафина, кривая *2* — накопление кислот при окислении парафина, инициированном в течение одной минуты двуокисью азота. В качестве окислителя в обоих случаях использовался кислород воздуха. Если же проводить окисление не воздухом, а чистым кислородом, то при прочих одинаковых условиях период индукции окисления парафина сокращается еще больше (фиг. 2, кривая *3*).

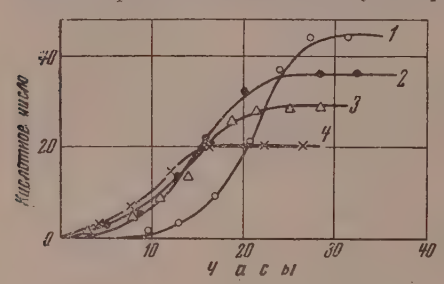


Фиг. 2. Кинетика образования кислот при окислении парафина при 127°: *1* — некатализированное окисление (воздух); *2* — окисление воздухом, инициированное в течение 1 *мин* (10% NO_2 в воздухе); *3* — окисление кислородом, инициированное в течение 1 *мин* (10% NO_2 в кислороде)

При рассмотрении кинетических кривых образования кислот (фиг. 2) обращает на себя внимание тот факт, что при инициировании NO_2 наблюдается как бы остановка реакции при достижении кислотного числа ~45, дальнейшее образование кислот прекращается несмотря на то, что в системе присутствует достаточное для реакции количество парафина. Таким образом, двуокись азота оказывает на реакцию окисления парафина двоякое действие: с одной стороны, благоприятствует окислению, резко сокращая период индукции, с другой стороны, оказывает вредное влияние, снижая выходы продуктов реакции (в частности, кислот). Предельный выход кислот существенно зависит как от содержания NO_2 в воздухе, так и от времени, в течение которого воздух, содержащий NO_2, подается на окисление (от времени инициирования).

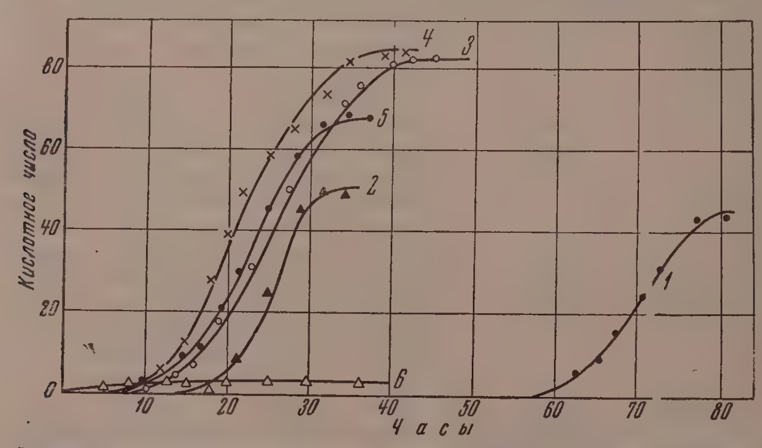
Для количественной характеристики инициирующего действия двуокиси азота были поставлены две серии опытов — в одной из них кинетические кривые образования кислот измерялись при различных временах

инициирования, но при постоянном содержании NO_2 в воздухе (10% NO_2, фиг. 3; 0,35% NO_2, фиг. 4); в другой менялось содержание NO_2 в воздухе при одном и том же времени инициирования — 30 *мин* (фиг. 5). Из фиг. 3—5 видно, что для значительного сокращения периода индукции окисления парафина оказывается достаточным ввести во время инициирования весьма малые количества NO_2. Так, при пропускании в течение первых 30 *мин* воздуха, содержащего всего 0,11% NO_2, период индукции сокращается с 366 *ч* до 35 *ч*, а при инициировании воздухом, содержащим 0,35% NO_2, в течение 7 *мин* до 55 *ч*. При увеличении процентного содержания NO_2 в воздухе при 30-минутном инициировании или при увеличении времени инициирования при постоянной концентрации NO_2 в воздухе величина периода индукции сокращается, однако эффективность действия NO_2 снижается по мере увеличения добавки, и, начиная с некоторой величины добавки, дальнейшее увеличение концентрации NO_2 в воздухе не приводит больше к сокращению периода индукции окисления. Например, при содержании 0,35 NO_2 (фиг. 4) наблюдается практически одинаковый период индукции при 30-, 60- и 120-минутном инициировании. Точно так же не меняется период индукции при увеличении содержания NO_2 в пределах 5—10% при 30-минутном инициировании (фиг. 5).



Фиг. 3. Кинетика образования кислот при окислении парафина, инициированном NO_2 (0,35% NO_2 в воздухе, 127°) в течение: *1*—1 *мин*; *2*—5 *мин*; *3*—10 *мин*; *4*—30 *мин*

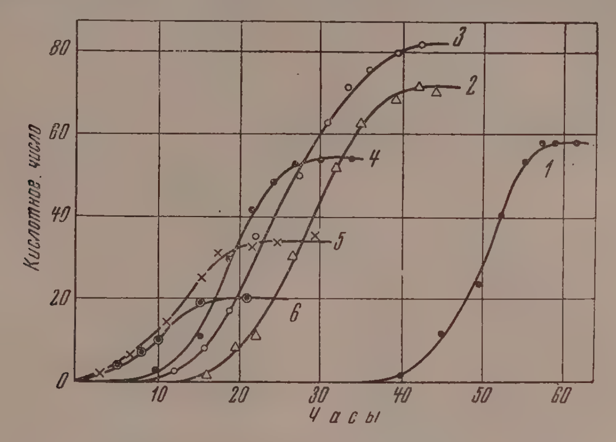
Представлялось интересным сопоставить результаты этих двух серий опытов для того, чтобы выяснить, не является ли инициирующее дейст-



Фиг. 4. Кинетика образования кислот при окислении парафина, инициированном NO_2 (0,35% NO_2 в воздухе, 127°) в течение: *1*—7 *мин*; *2*—10 *мин*; *3*—30 *мин*; *4*—60 *мин*; *5*—120 *мин*; *6* — при непрерывной подаче NO_2

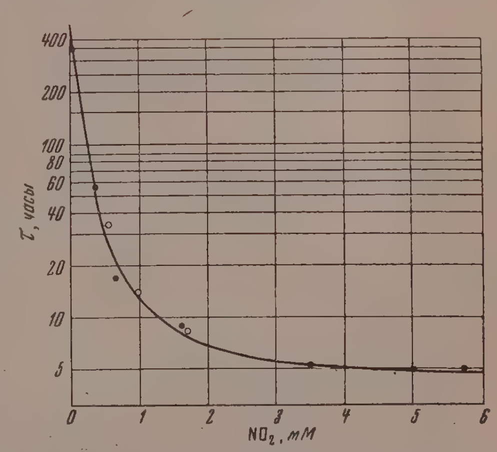
вие NO_2 функцией простого количества взятой в реакцию NO_2 независимо от скорости подачи NO_2. Такая зависимость периода индукции от суммарного количества пропущенной через парафин двуокиси азота приведена на фиг. 6 в полулогарифмических координатах. Черными точками отмечены опыты, проводившиеся при постоянной концентрации NO_2 (0,35%)

в воздухе, светлыми — при постоянном времени инициирования (30 *мин*). Из фиг. 6 видно, что величина периода индукции уменьшается (в указанных выше пределах) с увеличением общего количества NO_2, пропущенного через парафин во время инициирования, независимо от того, осуществлялось ли инициирование в течение короткого времени при большой концентрации NO_2 в воздухе, или же в течение более продолжительного времени при малых концентрациях NO_2.



Фиг. 5. Кинетика образования кислот при окислении парафина, инициированном NO_2, в течение 30 *мин* при содержании NO_2 в воздухе: *1*—0,11%; *2*—0,2%; *3*—0,35%; *4*—1,0%; *5*—5,0%; *6*—10%; температура 127°

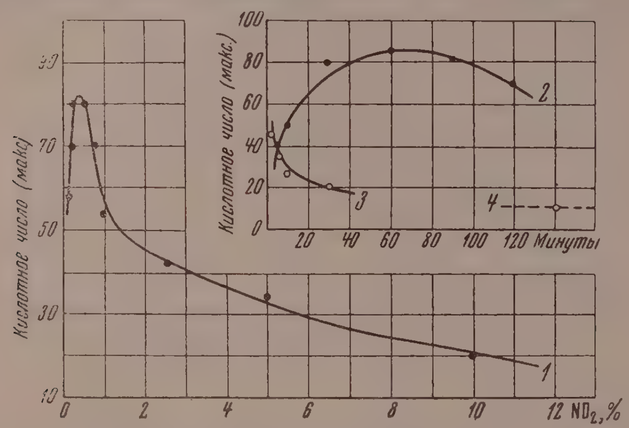
Что же касается предельных выходов кислот, то здесь такой зависимости не наблюдается. Предельные выходы кислот существенно зависят от режима процесса инициирования. Из рассмотрения фиг. 7, на которой представлено изменение максимального выхода кислот в зависимости от концентрации NO_2 и продолжительности инициирования, следует, что наиболее выгодным оказывается проводить инициирование при малых (~ 0,2—0,4%) концентрациях NO_2, чем при содержании NO_2 5—10%. Время инициирования при этом определяется оптимальным количеством NO_2, необходимым для уменьшения периода индукции, позволяющим, однако, получить достаточно большой выход кислот.



Фиг. 6. Зависимость величины периода индукции от количества NO_2, пропущенного через парафин во время инициирования: • — при 0,35% NO_2 в воздухе и разных временах инициирования; ∘ — при 30-минутном инициировании и разных концентрациях NO_2 в воздухе; температура 127°

Отрицательное действие больших добавок двуокиси азота на окисление парафина нагляднее всего демонстрируется опытами с непрерывным продуванием через окисляющийся парафин воздуха, содержащего NO_2. При таком режиме проведения процесса выход жирных кислот крайне мал, окисленный продукт окрашен в темно-коричневый цвет и содержит, по-

видимому, большое количество продуктов осмоления парафина. Образование кислот при непрерывной подаче NO_2 (фиг. 4) прекращается в самом начале реакции. За счет этого отрицательного действия NO_2 следует, по-видимому, отнести и сильное потемнение раствора, наблюдавшееся в цитированной выше работе Энлера и Хассельквиста [4]. Эти авторы в целях интенсификации процесса окисления парафина использовали именно непрерывную подачу NO_2 — прием, который, как показали результаты настоящей работы, не является целесообразным. В настоящее время мы не располагаем достаточными данными, которые дали бы возможность объяснить снижение выходов кислот в присутствии больших добавок NO_2.



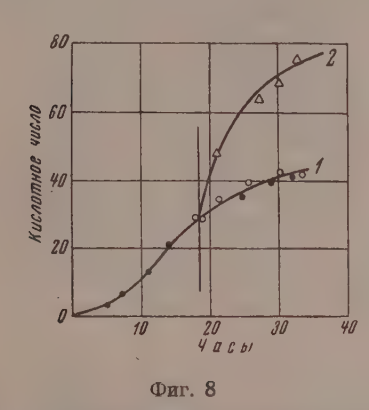
Фиг. 7. Зависимость максимальных выходов кислот при окислении парафина, инициированном двуокисью азота, при изменении количества NO_2 в воздухе: *1* — при изменении концентрации NO_2 при 30-минутном инициировании; *2* — при изменении времени инициирования при 0,35% NO_2; *3* — при 10% NO_2; *4* — непрерывное инициирование при 0,35% NO_2

Не исключена возможность, что этот эффект связан с накоплением реагирующей смеси каких-либо промежуточных или конечных продуктов реакции. Поскольку вода, как известно [10], снижает скорость окисления ряда углеводородов в жидкой фазе, мы предположили, что она является также одним из возможных продуктов реакции, мешающих образованию кислот при окислении парафина. В связи с этим были поставлены опыты для выяснения действия добавок воды на окисление парафина в наших условиях.

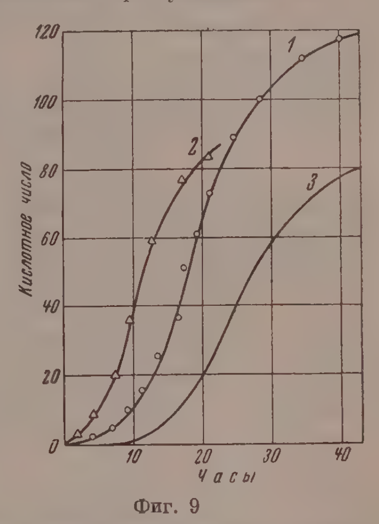
С применением метода газового инициирования был окислен парафин, насыщенный водой (расплавленный парафин встряхивался с водой, затем отделялся от нее в делительной воронке). Период индукции окисления парафина, обработанного таким образом, оказался бо́льшим, а предельный выход кислот меньшим, чем в случае сухого парафина, окислявшегося при тех же условиях. Далее был поставлен следующий опыт. Реакция окисления парафина, инициированная двуокисью азота в течение 30 *мин* (5% NO_2 в воздухе), была остановлена по достижении кислотного числа 30 *мг*. В этих условиях максимальный выход кислот соответствует кислотному числу 40 *мг*. Окисленный продукт был выгружен из реакционного сосуда и разделен на две части: первая сушилась в течение 7 суток в эксикаторе над $CaCl_2$, а вторая хранилась в закрытом сосуде. Затем обе порции парафина были подвергнуты окислению в одинаковых условиях без дополнительного инициирования. Окисление той порции парафина, которая не подвергалась сушке, возобновилось с той же скоростью, с которой шла реакция до момента ее остановки, причем кинетическая кривая образования кислот в этом случае (фиг. 8, кривая *1* — светлые

точки) в точности совпала с кривой образования кислот в контрольном опыте без остановки реакции (кривая *1* — черные точки). Выход же кислот при окислении высушенного парафина оказался значительно большим (кривая *2*). Эти опыты служат указанием на то, что вода действительно является одним из продуктов реакции, тормозящих окисление парафина и снижающих выход кислот. Однако за счет действия воды нельзя отнести весь наблюдаемый эффект торможения и остановки реакции, по-видимому, здесь играют роль и другие продукты реакции, в особенности вещества, содержащие NO_2 или образующиеся при участии NO_2.

Таким образом, результаты опытов с изменением продолжительности инициирования (вплоть до непрерывной подачи NO_2) и концентрации NO_2 в воз-



Фиг. 8



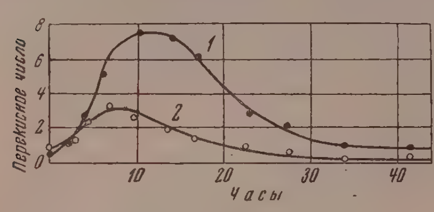
Фиг. 9

Фиг. 8. Влияние воды на кинетику образования кислот при окислении парафина, инициированном 5% NO_2 в воздухе в течение 30 *мин* при 127°: *1*, •—контрольный опыт без остановки реакции; ∘ — продолжение окисления после остановки (через 18,5 *ч*) без сушки парафина; *2* — продолжение окисления после остановки и сушки парафина

Фиг. 9. Кинетика образования кислот при окислении парафина при переменном температурном режиме инициирования (0,35% NO_2 в воздухе, время инициирования 30 *мин*): *1* — первые 40 *мин* температура 150°, затем до конца реакции — 127°; *2*— первые 2 *ч* 150°, затем 127°; *3* — постоянный температурный режим 127° (кривая перенесена с фиг. 4 без точек)

духе свидетельствуют о существенном влиянии режима газового инициирования на процесс окисления парафина. Другим фактором, меняющим режим инициирования, является температура. Повышение температуры реакции на время инициирования (а также на времена несколько большие) оказывает благоприятное воздействие на процесс образования кислот. Опыты в условиях переменного температурного режима инициирования проводились при 30-минутном инициировании 0,35% NO_2 в воздухе, т. е. в оптимальных для образования кислот условиях. Результаты этих опытов представлены на фиг. 9. На фиг. 9 кривая *1* представляет собой кинетическую кривую образования кислот в том случае, когда в течение первых 40 *мин* процесса (включая и время инициирования) температура реакции поддерживалась равной 150°, после чего резко снижалась до 127° (сосуд переносился в другой термостат). Кривая *2* отражает кинетику образования кислот в этих же условиях, но при температуре 150° в течение 1,5 *ч* от начала реакции. На фиг. 9 для сравнения приведена кинетическая кривая образования кислот в условиях постоянного температурного режима при 127° (кривая *3*). При рассмотрении этих кривых отчетливо видно, что повышение температуры в начале процесса приводит как к дополнительному сокращению периода индукции, так и к

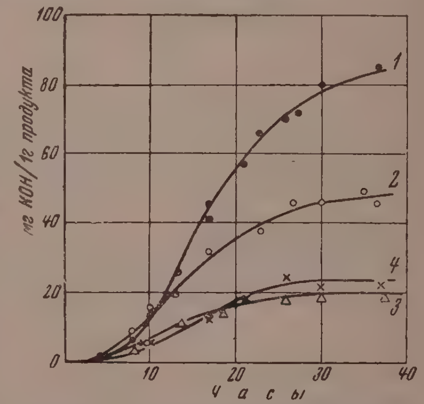
увеличению скорости окисления и повышению максимальных выходов кислот. Во всех опытах, рассмотренных до сих пор, кинетика инициированного двуокисью азота окисления парафина изучалась по накоплению конечного продукта реакции — жирных кислот. Наряду с этим была проведена отдельная серия опытов с анализом продуктов реакции на содержание перекисей, карбонильных соединений, спиртов и эфиров. Кинетические кривые накопления этих продуктов реакции представлены на фиг. 10 и 11. Кинетическая кривая образования перекисей (фиг. 10), как это и следовало ожидать, исходя из того, что перекиси являются промежуточным продуктом реакции, проходит через максимум. Накопление спиртов, карбонильных соединений и эфиров (так же, как кислот) происходит по автокаталитическому закону, причем, начиная с некоторого момента реакции (~30 *ч*), наблюдается прекращение образования этих продуктов реакции.



Фиг. 10. Кинетика образования перекисей при окислении парафина, инициированном NO_2 в течение 30 *мин* при концентрации 0,35% NO_2 в воздухе; температура 127°: *1* — по данным химического анализа; *2* — по данным полярографического анализа

Как уже говорилось при описании методики проведения опытов, перекиси в настоящей работе анализировались двумя путями — химически и полярографически. Это позволило нам получить интересные данные о составе перекисей, образующихся при окислении парафина. Полярограммы окисленного декана (а также изодекана), содержащие перекиси, совершенно идентичны с полярограммами растворов окисленного парафина (см. фиг. 1). Во всех случаях наблюдается четкая волна восстановления перекисей с потенциалом полуволны — 0,85V. Такой потенциал восстановления характерен для растворов различных гидроперекисей в неводных растворителях.

В работе [8] показано, что гидроперекисная группа восстанавливается на ртутном капельном катоде с потенциалом полуволны ~ 0,8V и с сохранением одинаковой зависимости между величиной диффузионного тока и концентрацией перекисей, совершенно независимо от того, каково строение остальной части молекулы (трет.бутилгидроперекись, гидроперекись тетралина, кумола, пинена и др.). Перекиси, не содержащие гидроперекисной группы, в этих условиях не восстанавливаются. Таким образом, количественная характеристика гидроперекисей, образующихся при окислении парафина, по высоте волны при —0,85 V, является вполне надежной.



Фиг. 11. Кинетика образования: *1* — кислот; *2* — карбонильных соединений; *3* — спиртов; *4* — эфиров при окислении парафина, инициированном в течение 30 *мин* 0,35% NO_2 в воздухе при 127°

На фиг. 10 приведены кинетические кривые образования перекисей, построенные по данным химического (кривая *1*) и полярографического (кривая *2*) анализа окисленного парафина. Из рассмотрения этих кривых видно, что суммарное содержание перекисей, определенное йодометрически, значительно превышает количество перекисей, определенное полярографическим методом. Этот факт указывает на то, что состав

перекисей, образующихся при окислении парафина, является неоднородным. В процессе реакции образуются по крайней мере два типа перекисей — одни из них (гидроперекиси) восстанавливаются на ртутнокапельном катоде, другие — при полярографическом анализе не определяются. Аналогичное расхождение между данными химического и полярографического анализа перекисей наблюдалось также при окислении метиллинолеата [11]. Однако в работах, посвященных окислению предельных углеводородов, этот факт до сих пор не описывался.

Возвращаясь к рассмотрению кинетических кривых (фиг. 10), следует отметить одно интересное, с точки зрения механизма окисления, обстоятельство — на начальной стадии реакции, в течение первых 6 *ч* количество перекисей, определенное двумя методами, практически совпадает. Это свидетельствует о том, что первичным продуктом окисления парафина являются, по-видимому, гидроперекиси. Перекиси же другого строения появляются на более поздних стадиях реакции, что служит указанием на вторичный характер этих продуктов реакции.

Вызывают удивление результаты по определению перекисных соединений в исходном парафине. Как видно из фиг. 10, в исходном парафине содержатся заметные количества перекисей (~0,5%). Поскольку неинициированный процесс окисления, несмотря на заметные количества перекисей в системе, развивается чрезвычайно медленно, мы должны предположить, что перекиси, регистрируемые в исходном парафине, не являются ответственными за реакцию разветвления цепи. Следовательно, перекисные соединения, распад которых дает радикалы, начинающие новые цепи окисления, образуются лишь в результате реакции окисления парафина, инициированной (в нашем случае) двуокисью азота.

ВЫВОДЫ

1. Применение метода газового инициирования цепных жидкофазных реакций, заключающегося в кратковременной добавке к воздуху в начале реакции двуокиси азота, позволяет значительно сократить период индукции окисления парафина. При 30-минутном инициировании воздухом, содержащим 0,35% NO_2, период индукции равен 10 *ч* по сравнению с 366 *ч* в отсутствие инициатора.

2. Большие добавки NO_2 оказывают отрицательное действие на процесс окисления, снижая максимальные выходы кислот; при непрерывной подаче NO_2 образование кислот практически не идет.

3. Установлено, что образующаяся при реакции вода оказывает ингибирующее действие на максимальные выходы кислот и увеличиваст период индукции окисления парафина, инициированного двуокисью азота.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
16.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, ДАН 102, 559 (1955).
2. Н. М. Эмануэль, ЖФХ 30, 847 (1956).
3. E. Schaal, Герм. пат. 32705 (1884).
4. H. V. Euler, H. Hasselquist, Ark. Kem. Min. Geol. 26A, № 2 (1949).
5. Герм. пат. 559,632 (1931), I. G. Farbenindustrie; Фр. пат. 721,962, Farbenindustrie.
6. Д. Г. Кнорре, Э. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, ЖФХ 27, № 4, 710 (1955).
7. W. R. Lewis, F. N. Quanckenbush, T. de Vries, J. Anal. Chem. 21, 762 (1949).
8. C. O. Willits, C. Riccinti, H. B. Knight, D. Swern, Anal. Chem. 24, 785 (1952).
9. С. А. Щукарев, С. Н. Андреев и И. А. Островская, Ж. анал. хим. 9, 354 (1954).
10. L. O. Spetsig, Acta Chem. Scand. 8, 1643 (1954).
11. D. Swern, J. E. Coleman, H. B. Knight, C. Riccinti, C. O. Willits, C. R. Eddn, J. Am. Chem. Soc. 75, 3135 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 3

Б. А. АРБУЗОВ и В. С. ВИНОГРАДОВА

ЭФИРЫ β-КЕТОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 2. ЭФИРЫ АРОМАТИЧЕСКОГО И КАРБОЦИКЛИЧЕСКОГО РЯДОВ

В предыдущих сообщениях нами приводились данные о синтезе ряда эфиров β-кетофосфиновых кислот [1, 2] и исследования их методом титрования бромом [3] с целью изучения наличия или отсутствия кетоэнольной таутомерии в этих производных фосфора, а также рассмотрения влияния фосфонгруппы в β-карбонильных производных и проведения анало-

Таблица 1

№ по пор.	Формула вещества	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_0^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Метод	Выход в %
1	$C_6H_5COCH_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OC_2H_5)_2$	170—173 (2,5) 165 (5,0)	1,5120 1,4990	1,1650 1,1615	66,01* 64,79	64,89 64,89	А Б	84 36
2	$C_6H_5CO\overset{CH_3}{\overset{\|}{C}}H\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OC_2H_5)_2$	156,5—158 (1,5)	1,5075	1,1328	71,00*	69,51	А	65
3	$C_6H_5CO\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OC_2H_5)_2$	137—138,5 (1,0)	1,4990	1,1052	75,53*	74,13	А	75
4	(цикл, O) O —P—$(OC_2H_5)_2$	104—105 (1,0)	1,4560	1,1408	52,48	52,61	Б	32
5	(цикл, O) O —P—$(OC_2H_5)_2$	146—147 (8)	1,4595	1,1234	57,06	57,23	Б	—
6	(цикл, O, CH_3) O —P—$(OC_2H_5)_2$	118—120 (1,0) 119,5—121,5 (1,0)	1,4565 1,4675	1,0860 1,0902	62,19 63,26	61,73 61,73	А Б	83,7 36,5
7	(бицикл, O) O —P$(OC_2H_5)_2$	116—116,5 (0,5)	1,4600	1,0842	72,81	73,40	Б	59

* Аналогичная экзальтация имеет место и у бензоилуксусного эфира.

гии с соответствующими карбоновыми производными, кетоэнольная таутомерия которых достаточно хорошо изучена. Данные химического исследования и изучения спектров поглощения в ультрафиолетовой области [2, 4] указывали на отсутствие энолизации фосфоноуксусного и метил-

фосфонуксусного эфиров, подобно малоновому эфиру, и на незначительную энолизацию фосфонацетона и метилфосфонацетона, являющихся фосфорными аналогами ацетоуксусного эфира и его метильного производного.

В настоящем сообщении излагаются результаты изучения фосфонацетофенона и его замещенных производных, а также ряда других карбоциклических эфиров β-кетофосфиновых кислот. Фенильные производные интересны в том отношении, что бензоилуксусный эфир энолизирован значительно сильнее, нежели ацетоуксусный эфир. С этой точки зрения представляют интерес фосфорные аналоги циклопентанонкарбоновой и циклогексанонкарбоновой кислот, α-фосфонкамфора, так как карбоксильные соединения энолизированы в различной степени. С этой целью нами синтезирован ряд эфиров β-кетофосфиновых кислот как описанных, так и не описанных в литературе. Полученные соединения приведены в табл. 1.

Таблица 2

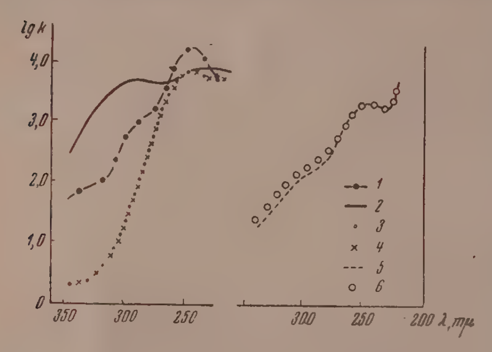
№ по пор.	Формула вещества	Количество энола в %	Формула вещества	Непредельность в %	Метод
1	$C_6H_5-CO-CH_2-COOC_2H_5$	21,4	$C_6H_5-CO-CH_2-P(O)(OC_2H_5)_2$	9,1	А
		—	$C_6H_5-CO-CH_2-P(O)(OC_2H_5)_2$	7,2	Б
2	$C_6H_5-CO-CH(CH_3)-COOC_2H_5$	—	$C_6H_5-CO-CH(CH_3)-P(O)(OC_2H_5)_2$	3,0	А
3	$C_6H_5-CO-C(CH_3)_2-COOC_2H_5$	—	$C_6H_5-CO-C(CH_3)_2-P(O)(OC_2H_5)_2$	0	А
4	(циклопентанон, =O) $-COOC_2H_5$	4,6	(циклопентанон, =O) $-P(O)(OC_2H_5)_2$	5,0	Б
5	(циклогексанон, =O) $-COOC_2H_5$	74,0	(циклогексанон, =O) $-P(O)(OC_2H_5)_2$	7,7	Б
6	(циклогексанон, =O) $-COOC_2H_5$, CH_3	—	(циклогексанон, =O) $-P(O)(OC_2H_5)_2$, CH_3	10	А
7	(камфора, =O) $-COOC_2H_5$	0,5	(камфора, =O) $-P(O)(OC_2H_5)_2$	1,1	Б

Фосфонацетофенон впервые был получен Арбузовым и Разумовым действием на бромацетофенон как триэтилфосфита, так и диэтилфосфористого натрия [5]. Нами фосфонацетофенон, его моно- и двузамещенные производные были получены перегруппировкой А. Е. Арбузова — действием соответствующих α-галоидокарбонильных соединений на триэтилфосфит (метод А). При замене водородов в метиленовой группе на метильные радикалы в фосфонацетофеноне, несмотря на увеличение молекулярного веса, наблюдается снижение точек кипения, аналогично тому как это имело место в фосфонуксусном эфире [1], но еще в большей степени. При каждой замене водорода на метильный радикал в этом случае точка кипения понижается более чем на 10°.

При повторении опытов Арбузова и Разумова [5] получения фосфонацетофенона действием диэтилфосфористого натрия на бромацетофенон (метод Б) было получено вещество, кипящее на 10—12° ниже фосфонацетофенона из триэтилфосфита. α-Фосфонциклопентанон и α-фосфонкамфора были получены действием диэтилфосфористого натрия на α-хлорциклопентанон и α-бромкамфору (метод Б). Триэтилфосфит с α-бромкамфорой не реагирует даже при нагревании до 220°. α-Фосфон-α-метилциклогексанон был синтезирован действием триэтилфосфита на α-хлор-α-метилциклогексанон (метод А). Действие диэтилфосфористого натрия на α-хлор-α-метилциклогексанон дает эфир с плохим выходом (метод Б).

Синтезированные соединения были подвергнуты изучению титрованием бромом по классическому методу Мейера избытком брома с применением β-нафтола [6]. Полученные результаты приведены в табл. 2. Для сопостовления приведены данные о содержании энола, полученные этим же методом аналогично построенных карбоновых производных.

Из сопоставления данных табл. 2 можно видеть, что содержание энола у фосфонацетофенона (9,1%) ниже, чем у аналогично построенного бензоилуксусного эфира (21,4%). Этилбензоилуксусный эфир энолизирован слабо (4%) и метилфосфонацетофенон также энолизирован значительно меньше фосфонацетофенона. Диметилфосфонацетофенон, как и следовало ожидать, не реагирует с бромом. Рассмотрение результатов титрования бромом фосфонацетофенона и его замещенных производных, а также приведенных ранее для фосфонуксусного эфира, фосфонацетона и их замещенных эфиров [2,3], позволяет сделать заключение о наличии аналогии в энолизации фосфорных аналогов β-кетонокислот с тем отличием, что β-кетофосфиновые эфиры энолизированы несколько в меньшей степени. Однако полного параллелизма нет. Циклопентанонкарбоновый эфир (№ 4) и циклогексанонкарбоновый эфир (№ 5) значительно разнятся по содержанию энола. Фосфорные аналоги — фосфонциклопентанон и фосфонциклогексанон — в этом отношении не показывают столь резкой разницы (5 и 7,7% энола). Особенно резка разница в энолизации циклогексанонкарбонового эфира (74%) и циклогексанонфосфинового эфира (7,7%). Следует, однако, заметить, что титрование циклогексанонфосфинового эфира идет не гладко и не дает отчетливых результатов.



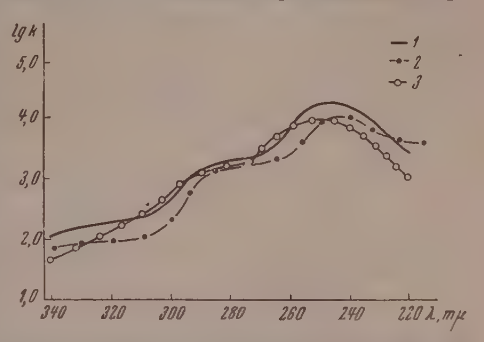
Фиг. 1. Спектры поглощения растворов в метиловом спирте: *1* — фосфонацетофенона (метод А); *2* — фосфонацетофенона, $c_{\text{вещ.}} = 8{,}6 \cdot 10^{-4}$, прибавлен CH_3ONa, $c = 4{,}4 \cdot 10^{-2}$; *3* — диметилфосфонацетофенона; *4* — диметилфосфонацетофенона, прибавлен один эквивалент CH_3ONa; *5* — фосфонацетофенона (метод Б); *6* — фосфонацетофенона (метод Б), $c_{\text{вещ.}} = 1{,}8 \cdot 10^{-3}$; CH_3ONa, $c = 3{,}4 \cdot 10^{-2}$

Эфир α-камфоркарбоновой кислоты (№ 7) и α-камфорфосфиновой кислоты одинаково мало энолизированы.

Все исследованные соединения, за исключением фосфонацетофенона и метилацетофенона, полученных перегруппировкой А. Е. Арбузова, не дают окрашивания в спиртовом растворе с хлорным железом. Фосфонацетофенон дает буро-оранжевое окрашивание. Более слабую буро-оранжевую окраску с хлорным железом дает и метилфосфонацетофенон в спиртовом растворе. Таковы данные химической характеристики степени энолизации фосфорных аналогов ряда веществ, способных к энолизации.

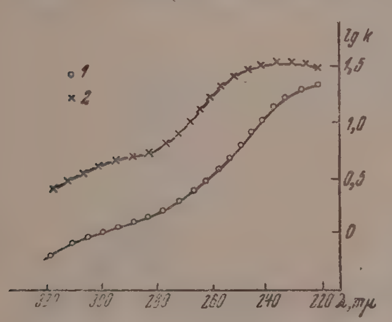
Параллельно химическим методам исследования таутомерии органи-

ческих производных фосфора, содержащих в β-положении к фосфонгруппе карбонильную или карбоксильную группу, нами проведено изучение ультрафиолетовых спектров поглощения. Помимо изучения вопроса о наличии кетонных и энольных форм у фосфорных аналогов β-кетокислот, исследования спектров поглощения имеют также самостоятельный интерес, так как данные о спектрах поглощения органических производных фосфора в литературе немногочисленны и ограничиваются работами Милобендского [7] по спектрам поглощения некоторых фосфитов и диэтилового эфира этилфосфиновой кислоты. Халман приводит спектр триэтилфосфита [8], Малатеста с сотрудниками [9] — данные по спектрам трипропилфосфита, дипропилфосфористой кислоты, а также имеются данные по спектрам поглощения арилфосфиновых [10] и арилфосфинистых [11] кислот.



Фиг. 2. Спектры поглощения фосфонацетофенона, полученного методом А: *1* — в метиловом спирте; *2* — в гексане; *3* — в воде

Спектры поглощения снимались нами на кварцевом спектрофотометре марки СФ4 в растворах абсолютного метилового спирта или реже без растворителя и в гексане. При изучении явления кето-энольной таутомерии часто прибегают к снятию спектров поглощения веществ в различных растворителях и в растворах щелочей или спиртовых растворов алкоголятов. В последних случаях при наличии энолизации равновесие сильно смещено в сторону энолят-ионов, что сказывается на спектрах поглощения [12]. Поэтому нами параллельно проводилось снятие спектров поглощения в растворе метилата натрия.



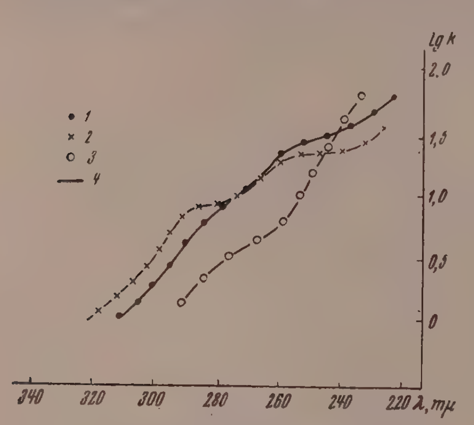
Фиг. 3. Спектры поглощения растворов: *1* — в метиловом спирте фосфонциклопентанона; *2* — прибавлен один эквивалент CH_3ONa

На фиг. 1 приведен спектр фосфонацетофенона, полученного перегруппировкой А. Е. Арбузова (кривая *1*) в растворе метилового спирта. Спектр имеет три максимума в области 2420, 2800 и 3200 Å и почти полностью повторяет спектр ацетофенона и диметилбензоплацетона, что указывает на главенствующее влияние на спектр поглощения бензоильной группы. Максимум поглощения 3200 Å относится к карбонильной группе, 2800 Å — к карбонильной группе, на которую влияет фенильный радикал, и 2420 Å — к фенильной группе, на которую влияет карбонил бензоильной группы [13].

Сравнение спектра поглощения фосфонацетофенона со спектром диметилацетофенона (кривая *3*), для которого энолизация невозможна, указывает на некоторую энолизацию фосфонацетофенона. Для диметилфосфонацетофенона характерно большее поглощение в области 2450 Å (кетоформа) и в нем отсутствует максимум в области 2850 Å (энольная форма).

Изучение спектров поглощения фосфонацетофенона и диметилфосфонацетофенона в растворах метилата натрия показало, что в случае диметилфосфонацетофенона, как следовало ожидать, спектры в спирте и в спиртовом растворе метилата натрия совпадают (кривые *3*, *4*).

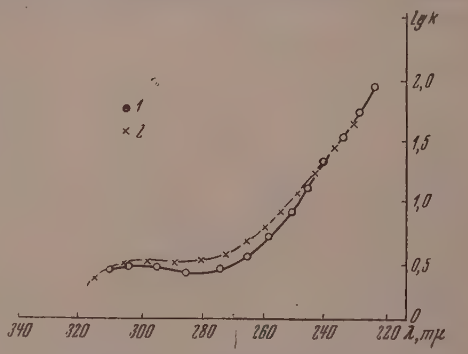
В случае фосфонацетофенона (кривая *2*) и метилфосфонацетофенона растворы с метилатом натрия показывают большее поглощение в области 2850—3200 Å и уменьшение поглощения в области 2450 Å. В случае бензоилуксусного эфира избыток этилата натрия вызывает также резкое увеличение поглощения в области 3060 Å, которое приписывается натриевому производному энольной формы клешневидного характера [13]. Можно думать, что увеличение поглощения в области 2850—3200 Å в случае фосфонацетофенона обусловлено появлением энолят ионов или клешневидных соединений.



Фиг. 4. Спектры поглощения растворов в метиловом спирте: *1* — фосфонциклогексанона; *2* — фосфонциклогексанона, прибавлен один эквивалент CH_3ONa; *3* — фосфонметилциклогексанона (метод А); *4*— фосфонметилциклогексанона, прибавлен один эквивалент CH_3ONa

Энолизация фосфонацетофенона, проявляющаяся в спектрах поглощения спиртовых растворов в присутствии метилата натрия, несколько больше, чем фосфонметилацетофенона. Как и в случае фосфонацетона, гексан не изменяет заметно кривой поглощения фосфонацетофенона. В водном растворе поглощение фосфонацетофенона несколько уменьшается в области 2850 Å (фиг. 2). Однако имеются данные, указывающие, что это влияние растворителя не всегда имеет место. Так, этиловый эфир вторичнобутилацетоуксусной кислоты имеет энола в спирте 9—9,5%, в гексане 8,6—9,9%, в жидком состоянии 8,5%. Изопропилацетоуксусный эфир в жидком состоянии содержит 5% энола, в гексане 6% [14]. Кетоэнолы, не образующие внутренней водородной связи, обладают обратным эффектом растворителя. Вода энолизирует, гексан кетизирует подобные соединения [15].

Спектр фосфонацетофенона, синтезированного действием диэтилфосфористого натрия на бромацетофенон, отличается от спектра продукта перегруппировки А. Е. Арбузова (фиг. 1, кривая *5*) отсутствием максимума в области 2850 Å (энольная форма) и менее характерен. В спиртовом растворе метилата натрия в этом случае наблюдается незначительное изменение поглощения (кривая *6*). Аналогичное различие в спектрах имеет место и для фосфонацетона и его гомологов [4], полученных перегруппировкой А. Е. Арбузова и по реакции Михаэлиса — Беккера.



Фиг. 5. Спектры поглощения растворов в метиловом спирте: *1* — α-фосфонкамфоры; *2* — прибавлен один эквивалент CH_3ONa

Спектры поглощения спиртовых растворов фосфонциклопентанона, фосфонциклогексанона и α-фосфонкамфоры, полученных методом Б, не имеют отчетливо выраженных максимумов (фиг. 3—5) подобно тому, как это имеет место и в других случаях, где соединения получались по реакции α-галоидокарбонильных соединений с диэтилфосфористым натрием

Добавление к спиртовым растворам метилата натрия не изменяло заметно характера поглощения.

Казалось интересным провести сравнение спектров фосфонциклопентанона, фосфонциклогексанона и α-фосфонкамфоры, синтезированных методом А и Б; однако получение их методом перегруппировки А. Е. Арбузова не дало положительных результатов. Спектр спиртового раствора фосфонметилциклогексанона, полученного методом А, не способного к энолизации*, имеет большее поглощение в области 2300 Å (фиг. 4, кривая *3*) по сравнению со спектрами соединений, полученных методом Б. Кривая поглощения в этом случае имеет плавный характер и, как и следовало ожидать, не меняется с добавлением к спирту метилата натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фосфонацетофенон был получен: а) действием триэтилфосфита на бромацетофенон. 34 *г* триэтилфосфита по каплям прибавлено к расплавленному и нагретому до 130° бромацетофенону (40 *г*). Отогналось 17,5 *г* бромистого этила. При разгонке в вакууме получены две фракции: фракция I, т. кип. 157—160° (1 *мм*); 5 *г* и фракция II, т. кип. 170—173° (2,5*мм*); 39,5 *г*; n_D^{20}1,5120; d_0^{20}1,1650 — вещество золотистого цвета. Выход 84% от теорет.; найдено *MR* 66,01, вычислено *MR* 64,89.

б) Действием диэтилфосфористого натрия на бромацетофенон. Из 5 *г* натрия и 30 *г* диэтилфосфористой кислоты в эфирной среде был приготовлен диэтилфосфористый натрий. К нему прибавлен эфирный раствор 43 *г* бромацетофенона. Под конец колба нагревалась на водяной бане один *час*. После отделения бромистого натрия и отгонки эфира остаток был перегнан в вакууме. Получено: фракция I с т. кип. до 163° (6 *мм*); 6 *г*; фракция II с т. кип. 163—167° (6 *мм*); 20 *г* и фракция III с т. кип. 167—190° (6 *мм*); 16 *г*. После перегонки фракции с т. кип. 163—167° (6 *мм*) с дефлегматором Видмера была выделена фракция с т. кип. 165° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4990; d_0^{20} 1,1615; найдено *MR* 64,89; вычислено *MR* 64,79. Омыление продукта разбавленной соляной кислотой (1 : 1) в запаянной трубке при 120° в течение 8 *ч* дало очень небольшое количество ацетофенонфосфиновой кислоты с т. пл. 142—144°.

Метилфосфонацетофенон был получен действием α-бромпропиофенона на триэтилфосфит. Взято 24 *г* α-бромпропиофенона с т. кип. 113—114° (3 *мм*) [16], нагрето до 160° и к нему по каплям прибавлено 17,55 *г* триэтилфосфита. В конце реакции температура бани 180—190°. Бромистый этил отгонялся по мере образования. Перегонкой в вакууме получено 18,5 *г* фосфонметилацетофенона с т. кип. 156,5—158° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,5075; d_0^{20}1,1328; выход 65%; найдено *MR* 71,00; вычислено *MR* 69,51

Найдено %: P 11,60; 11,79
$C_{13}H_{19}O_4P$. Вычислено %: P 11,47

Диметилфосфонацетофенон был получен действием α-бромизобутирофенона на триэтилфосфит. Взято 21,5 *г* α-бромизобутирофенона с т. кип. 110—112° (3,5 *мм*) [17], нагрето до 140° и к нему по каплям прибавлено 15,7 *г* фосфита. В конце реакции температура бани была 200°. Образующийся в реакции бромистый этил отгонялся по мере образования (6,5 *г*). Перегонкой в вакууме получено две фракции: фракция I с т. кип. 62—70° (1,5 *мм*); 5 *г* и фракция II с т. кип. 137—138,5° (1 *мм*); 20,5 *г*; n_D^{20}1,4990; d_0^{20}1,1052; выход 75%; найдено 75,53; вычислено *MR* 74,13

Найдено %: P 10,78; 10,83
$C_{14}H_{21}O_4P$. Вычислено %: P 10,90

* Как указано в табл. 2, содержит по титрованию бромом 10% непредельности.

Фосфонциклопентанон был получен действием хлорциклопентанона на диэтилфосфористый натрий. Хлорциклопентанон был получен по Кётцу [18] и имел т. кип. 74—76° (10 *мм*). Из 6,4 *г* натрия и 38,2 *г* диэтилфосфористой кислоты в среде лигроина (200 *мл*) был приготовлен диэтилфосфористый натрий. Раствор диэтилфосфористого натрия постепенно приливался к раствору 30 *г* хлорциклопентанона в лигроине. При прибавлении первых же капель наблюдалось окрашивание смеси в бурый цвет, разогревание и выпадение тонкого осадка хлористого натрия. Осадок плохо отстаивался, отфильтрован и промыт лигроином. После отгонки лигроина остаток был разогнан в вакууме и имел т. кип. 110—121° (1,5 *мм*), золотистый цвет. Вещество, отделенное от неперегоняющегося остатка буро-красного цвета, кипело при 104—105° (1 *мм*), имело слегка желтовато-зеленый цвет; n_D^{20} 1,4560; d_0^{20} 1,1408. Получено 19,5 *г*, или 32%; найдено *MR* 52,48; вычислено *MR* 52,61

Найдено %: P 13,72; 13,76
$C_9H_{17}O_4P$. Вычислено %: P 14,07

Метилфосфонциклогексанон. 1-Метил-1-хлорциклогексанон-2 был получен, согласно Варнгоффу и Джонсону [19], и имел т. кип. 71—72° (14 *мм*); n_D^{18} 1,4680.

а) Взаимодействием 1-метил-1-хлорциклогексанона-2 (24,7 *г*) и триэтилфосфита (28 *г*) при нагревании (в конце реакции температура бани 215°) были получены следующие фракции: фракция I с т. кип. 52—96° (1 *мм*) и фракция II с т. кип. 112—114° (0,75 *мм*) в количестве 35 *г*. При перегонке высшей фракции получен метилфосфонциклогексанон с т. кип. 118—120° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4565, d_0^{20} 1,0860; найдено *MR* 62,19; вычислено *MR* 61,73

Найдено %: P 12,60
$C_{11}H_{21}O_4P$. Вычислено %: P 12,48

б) Взаимодействием метилхлорциклогексанона с диэтилфосфористым натрием. В среде лигроина из 4,7 *г* натрия и 28,25 *г* диэтилфосфористой кислоты приготовлен диэтилфосфористый натрий. Раствор диэтилфосфористого натрия постепенно прибавляется к 30 *г* хлорметилциклогексанона. Наблюдалось разогревание смеси и образование осадка хлористого натрия. После отстаивания смесь слита с осадка, осадок промыт лигроином, отфильтрован на стеклянном фильтре № 4 (12 *г*). После отгонки лигроина осталась прозрачная густая масса желтоватого цвета. При перегонке в вакууме получены фракции: фракция I с т. кип. 65—98° (15 *мм*) и фракция II с т. кип. 120—125° (1,5 *мм*). Перегонкой фракции II получен продукт с т. кип. 119,5—121,5° (1 *мм*) желтоватого цвета в количестве 18,5 *г*; n_D^{20} 1,4675; d_0^{20} 1,0902, найдено *MR* 63,26; вычислено *MR* 61,73; выход 36,5%

Найдено %: P 11,92; 12,20
$C_{11}H_{21}O_4P$. Вычислено %: P 12,48

Фосфонциклогексанон был синтезирован действием диэтилфосфористого натрия на хлорциклогексанон в среде эфира [20] и имел т. кип. 146—147° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4595; d_0^{20} 1,1234; найдено *MR* 57,06; вычислено *MR* 57,27.

Попытка прометилировать эфир циклогексанонфосфиновой кислоты через его натриевое или калиевое производное действием йодистого метила не дала положительных результатов. Калий и натрий реагируют с эфиром циклогексанонфосфиновой кислоты. Однако при действии йодистого метила в обоих случаях была получена лишь прозрачная смола.

Получение α-фосфонкамфоры. Из 4,6 *г* натрия и 27,6 *г* диэтилфосфористой кислоты в лигроине с т. кип. 80—120° был приготовлен диэтилфосфористый натрий. Раствор диэтилфосфористого натрия приливался к раствору 46,2 *г* α-бромкамфоры в лигроине. Наблюдалось сильное разо-

гревание и выпадение бромистого натрия. Колба под конец нагревалась на водяной бане 40 *мин.* После отделения бромистого натрия и отгонки лигроина остаток был разогнан в вакууме. Получены: фракция I с т. кип. 70—117° (1,5 *мм*) (закристаллизовалась) и фракция II с т. кип. 117—136° (1,5 *мм*). После второй перегонки фракции II выделен продукт с т. кип. 125—127° (1 *мм*), [116—117° (0,5 *мм*)] в количестве 34 *г*; n_D^{21} 1,4630; d_0^{20} 1,1175. Повторная перегонка дала фракцию с т. кип. 116—116,5° (0,5 *мм*); n_D^{20} 1,4600; d_0^{20} 1,0842; найдено *MR* 72,8; вычислено *MR* 73,40; выход 59%

Найдено %: P 10,81; 10,78
$C_{14}H_{26}O_4P$. Вычислено %: P 10,75

При разгонках низших фракций выделена α-бромкамфора с т. пл. 75—76°.

ВЫВОДЫ

1. С целью изучения наличия таутомерии впервые синтезированы этиловые эфиры метилфосфонацетофенона, диметилфосфонацетофенона, 1-метилциклогексанон-2-фосфиновой, циклопентанон-2-фосфиновой кислот и α-фосфонкамфора и определена их непредельность методом титрования бромом по К. Мейеру. Константы фосфонацетофенона, полученного с триэтилфосфитом, отличаются от констант фосфонацетофенона, полученного по Михаэлису — Беккеру.

2. Сняты ультрафиолетовые спектры поглощения синтезированных соединений. Спектры поглощения фосфонацетофенона и метилфосфонацетофенона указывают на наличие энолизации, а в присутствии метилата натрия — на образование энолят ионов. Спектры фосфонацетофенона, полученного через фосфит и по реакции Михаэлиса—Беккера, отличаются друг от друга. Причины такого различия выясняются.

Химический институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. Ульянова-Ленина

Поступило
30.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН **99**, 85 (1954).
2. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН **1957**, 54.
3. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН **106**, 263 (1956).
4. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН **106**, 465 (1956).
5. А. Е. Арбузов и А. И. Разумов, ЖОХ **4**, 834 (1934).
6. K. H. Meyer, P. Kappelmeier, Ber. **44**, 2718 (1911).
7. T. Milobendzki, W. Borowski, Rocznikow Chemii **17**, 725 (1938).
8. M. Halmann, J. Chem. Soc. **1954**, 2158.
9. M. Serra, P. Malatesta, Ann. Chim. (Rome) **43**, 568 (1953).
10. H. H. Jaffe, L. D. Freedman, J. Am. Chem. Soc. 74, 1069, 2930 (1952).
11. Th. Weil, B. Prijs, H. Erlenmeyer, Helv. 36, 1314 (1953).
12. P. Grossmann, Z. Phys. Chem. **109**, 305 (1924).
13. R. A. Morton, A. Hassan, T. E. Calloway, J. Chem. Soc. **1934**, 901.
14. C. W. Wheland, Advanced Organic Chemistry, N. Y., 1949, стр. 600, 602.
15. P. B. Russell, J. Am. Chem. Soc. **74**, 2654 (1952); P. B. Russell, J. Mentha, J. Am. Chem. Soc. **77**, 4245 (1955); B. Eistert, W. Reiss, Ber. **87**, 92, 108 (1954).
16. C. Scmidt, Ber, **22**, 3251 (1889)
17. N. Mandryka, J. prakt. Chem. **88**, 690 (1913)
18. A. Kётz, Ann. Chem. **400**, 50 (1913).
19. E. W. Warnhoff, W. S. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **75**, 494 (1953).
20. Б. А. Арбузов, Б. П. Луговкин и Н. П. Богоносцева, ЖОХ **20**, 1468 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 3

Б. А. АРБУЗОВ и Д. Х. ЯРМУХАМЕТОВА

НЕКОТОРЫЕ ЭТИЛИДЕНГЛИЦЕРИНОВЫЕ ЭФИРЫ ФОСФОРНОЙ, ФОСФОРИСТОЙ И ТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТ

Циклические этилиденглицериновые эфиры фосфористой, фосфорной и тиофосфорной кислот и их производные до настоящего времени не были описаны в литературе. Представляло определенный интерес изучить эти эфиры как с точки зрения их химических свойств, так и с точки зрения их физиологической активности, так как соединения типа 2-алкил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолана обладают отпугивающим насекомых действием [1]. Нами были изучены этилиденглицериновые и диэтилиденглицериновые эфиры (с пяти- и шестичленным кольцом) фосфористой, фосфорной и тиофосфорной кислот, эфиры амидофосфористых и амидофосфорных кислот, а также начато изучение реакции арбузовской перегруппировки.

1,2- и 1,3-этилиденглицериновые эфиры диэтилфосфористой кислоты были получены нами непосредственно при взаимодействии 1,2- и 1,3-этилиденглицеринов с хлорангидридом диэтилфосфористой кислоты в присутствии триэтиламина для связывания выделяющегося при реакции хлороводорода

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHO \diagdown \\ | \quad\;\; CHCH_3 \\ CH_2O \diagup \end{array} + (C_2H_5O)_2PCl + (C_2H_5)_3N \rightarrow \begin{array}{l} CH_2OP(OC_2H_5)_2 \\ | \\ CHO \diagdown \\ | \quad\;\; CHCH_3 \\ CH_2O \diagup \end{array} + (C_2H_5)_3N \cdot HCl$$

Аналогично идет реакция и с 1,3-этилиденглицерином. 1,2- и 1,3-этилиденглицериновые эфиры ди-(диметиламидо)фосфористой кислоты получены

Таблица 1

№ по пор.	Формула эфира	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Выход в %
1	$CH_2OP(OC_2H_5)_2-CHO-CH_2O>CHCH_3$ (1,2-)	79 (0,5)	1,4390	1,0764	58,15	57,94	70
2	$CH_2-O-CHOP(OC_2H_5)_2-CH_2-O>CHCH_3$ (1,3-)	97 (2)	1,4490	1,1017	57,91	57,94	63,8
3	$CH_2OP[(CH_3)_2N]_2-CHO-CH_2O>CHCH_3$ (1,2-)	78—79 (2)	1,4650	1,0435	62,52	62,30	67,8
4	$CH_2-O-CHOP[(CH_3)_2N]_2-CH_2-O>CHCH_3$ (1,3-)	85 (2)	1,4708	1,0522	62,66	62,30	68

также взаимодействием 1,2- и 1,3-этилиденглицеринов с хлорангидридом ди-(диметиламидо)фосфористой кислоты в присутствии триэтиламина. Константы этих эфиров представлены в табл. 1.

Ди-1,2- и 1,3-этилиденглицериновые эфиры были получены нами взаимодействием 1,2- и 1,3-этилиденглицеринов с хлорангидридом Меншуткина и хлорангидридом диметиламидофосфористой кислоты в среде эфира и в присутствии триэтиламина

$$2\,CH_2OH{-}CHO{-}CH_2O{>}CHCH_3 + C_2H_5OPCl_2 + 2(C_2H_5)_3N \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3CH{<}(OCH)(OCH_2){-}CH_2{-}OPO(OC_2H_5){-}CH_2{-}CHO{-}CH_2O{>}CHCH_3 + 2(C_2H_5)_3N\cdot HCl \qquad (1)$$

$$2\,CH_2OH{-}CHO{-}CH_2O{>}CHCH_3 + (CH_3)_2NPCl_2 + 2(C_2H_5)_3N \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3CH{<}(OCH)(OCH_2){-}CH_2{-}O{-}P(N(CH_3)_2){-}OCH_2{-}CHO{-}CH_2O{>}CHCH_3 + 2(C_2H_5)_3N\cdot HCl \qquad (2)$$

Константы полученных эфиров даны в табл. 2. Это — довольно густые, без запаха, жидкости, кроме ди-1,3-этилиденглицеринового эфира диметиламидофосфористой кислоты, который после разгонки закристаллизовался.

1,2- и 1,3-этилиденглицериновые эфиры диэтилфосфорной кислоты были получены через натриевые производные 1,2- и 1,3-этилиденглице-

Таблица 2

№ по пор.	Формула эфира	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Выход в %
1	$CH_3CH{<}(OCH)(OCH_2){-}CH_2{-}O{-}P(OC_2H_5){-}O{-}CH_2{-}CHO{-}CH_2O{>}CHCH_3$	125 (0,5)	1,4550	1,1533	72,99	72,84	60,8
2	$CH_3CH{<}(OCH_2)(OCH_2){>}CH{-}O{-}P(OC_2H_5){-}O{-}CH{<}(CH_2O)(CH_2O){>}CHCH_3$	137—139 (1)	1,4688	1,1916	72,99	72,84	42
3	$CH_3CH{<}(OCH)(OCH_2){-}CH_2O{-}P(N(CH_3)_2){-}OCH_2{-}CHO{-}CH_2O{>}CHCH_3$	132 (1)	1,4644	1,1340	75,24	75,04	68
4	$CH_3CH{<}(OCH_2)(OCH_2){>}CHO{-}P(N(CH_3)_2){-}OCH{<}(CH_2O)(CH_2O){>}CHCH_3$	145 (1) Кристаллический продукт; Т. пл. 52—53°					53

рина действием на них хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты в сухом бензине как растворителе

$$\begin{matrix} CH_2ONa \\ | \\ CHO \\ | \\ CH_2O \end{matrix} \Big\rangle CHCH_3 + (C_2H_5O)_2POCl \rightarrow \begin{matrix} CH_2OP(O)(OC_2H_5)_2 \\ | \\ CHO \\ | \\ CH_2O \end{matrix} \Big\rangle CHCH_3 + NaCl$$

Аналогичным путем получен эфир с шестичленным циклом.

Константы полученных эфиров представлены в табл. 3 (№ 1, 2); 1,2- и 1,3-этилиденглицериновые эфиры ди-(диметиламидо)фосфорной кислоты были получены также через натриевые производные 1,2- и 1,3-этилиденглицерина, при взаимодействии их с хлорангидридом ди-(диметиламидо)-фосфорной кислоты. В качестве растворителя был использован сухой бензин (фракция с т. кип. 80—125°). Реакция аналогична описанной выше. Константы полученных эфиров амидокислот представлены в табл. 3 (№ 3 и 4).

Таблица 3

№ по пор.	Формула эфира	Т. кип. в °С (p в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Выход в %
1	$CH_2OP(O)(C_2H_5O)_2-CHO-CH_2O$ (цикл $>CHCH_3$ через CHO и CH_2O)	119 (4)	1,4318	1,1603	56,75	56,79	53,1
2	$CH_2(-O-)-CHOP(O)(OC_2H_5)_2-CH_2(-O-)$ (цикл $>CHCH_3$ через два CH_2O)	113 (1)	1,4380	1,1757	56,71	56,79	44,5
3	$CH_2OP(O)[(CH_3)_2N]_2-CHO-CH_2O$ (цикл $>CHCH_3$ через CHO и CH_2O)	113 (1)	1,4550	1,1241	60,82	61,18	63,5
4	$CH_2(-O-)-CHOP(O)[(CH_3)_2N]_2-CH_2(-O-)$ (цикл $>CHCH_3$ через два CH_2O)	104—105 (2)	1,4600	1,1366	60,81	61,18	55,0

Представлялось интересным изучить также и тиоаналоги 1,2- и 1,3-этилиденглицериновых эфиров фосфорной и амидофосфорной кислот как с точки зрения испытания физиологической активности этих веществ, так и с точки зрения изучения химических свойств полученных нами соответствующих эфиров фосфористой кислоты. 1,2- и 1,3-этилиденглицериновые эфиры диэтилтиофосфорной кислоты были получены двумя способами: 1) присоединением серы к соответствующим эфирам диэтилфосфористой кислоты и 2) взаимодействием натриевых производных 1,2- и 1,3-этилиденглицерина с хлорангидридом тиофосфорной кислоты. Константы эфиров, полученных и тем и другим способом, представлены в табл. 4 (№ 1, 1а, 2, 2а). Тиопроизводные амидофосфорных кислот, а именно 1,2- и 1,3-этилиденглицериновые эфиры ди-(диметиламидо)тиофосфорных кислот, были получены присоединением серы к соответствующим эфирам фосфористых кислот; их константы представлены также в табл. 4 (№ 3, 4). Присоединением серы к полученным ранее эфирам фосфористой кислоты

с двумя циклическими радикалами были получены ди-1,2-этилиденглицериновый и ди-1,3-этилиденглицериновый эфиры этилтиофосфорной кислоты (табл. 4, № 5, 6), а также один эфир амидотиофосфорной кислоты с двумя циклическими радикалами (табл. 4, № 7).

Таблица 4

№ по пор.	Формула эфира	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено*	MR вычислено	Разность	Выход в %
1	$CH_2OP(=S)(OC_2H_5)_2$ $\vert$ CHO $\vert$ $\quad>CHCH_3$ CH_2O (присоединение S к эфиру)	113—114 (1)	1,4636	1,1575	64,35	64,84	0,49	79,4
1а	$CH_2OP(=S)(OC_2H_5)_2$ $\vert$ CHO $\vert$ $\quad>CHCH_3$ CH_2O (через тиохлорангидрид)	111 (0,5)	1,4641	1,1583	64,35	64,84	0,49	55,5
2	CH_2———O $\vert$ $CHOP(=S)(OC_2H_5)_2$ $\quad CHCH_3$ $\vert$ CH_2———O (присоединение S к эфиру)	113—114 (1)	1,4685	1,1651	64,44	64,84	0,40	65,0
2а	CH_2———O $\vert$ $CHOP(=S)(OC_2H_5)_2$ $\quad CHCH_3$ $\vert$ CH_2———O (через тиохлорангидрид)	119 (2,5)	1,4731	1,1781	64,34	64,84	0,50	50,0
3	$CH_2OP(=S)[(CH_3)_2N]_2$ $\vert$ CHO $\vert$ $\quad>CHCH_3$ CH_2O	118—118,5(0,2)	1,4907	1,1317	68,55	69,14	0,59	50,0
4	CH_2———O $\vert$ $CHOP(=S)[(CH_3)_2N]_2$ $\quad CHCH_3$ $\vert$ CH_2———O	120 (1)	1,4980	1,1446	68,63	69,14	0,51	62,5
5	$CH_2O—P(=S)—OCH_2$ $\quad OCH \quad OC_2H_5 \quad CHO$ $CH_3CH \vert \qquad\qquad \vert \quad >CHCH_3$ $\quad OCH_2 \qquad\qquad CH_2O$	138 (0,5)	1,4740	1,2133	79,22	79,79	0,57	50,0
6	$\quad OCH_2 \qquad\qquad S \quad OCH_2$ $CH_3CH\ CH—O—PO(=S)—CH\quad CHCH_3$ $\quad OCH_2 \qquad OC_2H_5 \quad OCH_2$	155—157 (0,5)	1,4820	Густая вязкая жидкость				
7	$CH_2O—P(=S)—O—CH_2$ $\quad OCH \quad N(CH_3)_2CHO$ $CH_3CH \vert \qquad\qquad \vert \quad >CHCH_3$ $\quad OCH_2 \qquad\qquad CHO_2$	153 (0,5)	1,4848	1,1997	81,48	81,98	0,56	30,0

* Атомная рефракция P = 4,27; S = 9,7; N = 2,74 [2].

Как видно из табл. 4, вычисленные значения молекулярных рефракций всех полученных эфиров тиофосфорных кислот превышают найденные

значения приблизительно на одну и ту же величину — на 0,5, что позволяет внести поправку к атомной рефракции серы в подобного рода эфирах.

Реакция перегруппировки Арбузова полученных эфиров была изучена на реакции взаимодействия различных галоидопроизводных с 1,2-этилиденглицериновым эфиром диэтилфосфористой кислоты. Были проведены реакция изомеризации бромистым этилом и реакции перегруппировки хлористым ацетилом, хлорацетонитрилом, этиловым эфиром хлоругольной кислоты и метиловым эфиром хлоруксусной кислоты. В результате всех этих опытов получено шесть новых фосфиновых эфиров и показано, что эти реакции идут по схеме перегруппировки Арбузова. Константы этих эфиров представлены в табл. 5.

Таблица 5

№ по пор.	Формула эфира	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR*		Выход в %
					найдено	вычислено	
1	$CH_2OP(=O)(OC_2H_5)C_2H_5$ $CHO\diagdown$ $\quad >CHCH_3$ $CH_2O\diagup$	163—164 (2)	1,4400	1,1315	55,42	55,18	66
2	$CH_2OP(=O)(OC_2H_5)COCH_3$ $CHO\diagdown$ $\quad >CHCH_3$ $CH_2O\diagup$	131 (2)	1,4470	1,1962	56,29	55,16	50
3	$CH_2OP(=O)(OC_2H_5)CH_2CN$ $CHO\diagdown$ $\quad >CHCH_3$ $CH_2O\diagup$	156 (0,5)	1,4536	1,2114	55,62	54,96	50
4	$CH_2OP(=O)(OC_2H_5)COOC_2H_5$ $CHO\diagdown$ $\quad >CHCH_3$ $CH_2O\diagup$	132,5—133 (1)	1,4440	1,1993	62,46	61,42	51
5	$CH_2OP(=O)(OC_2H_5)CH_2COOCH_3$ $CHO\diagdown$ $\quad >CHCH_3$ $CH_2O\diagup$	136—137 (0,5)	1,4506	1,2248	61,94	61,42	68
6	$CH_2OP(=O)(OC_2H_5)CH_2CH_2COOCH_3$ $CHO\diagdown$ $\quad >CHCH_3$ $CH_2O\diagup$	150—151 (3)	1,4510	1,2012	65,23	66,04	30

Были проведены испытания инсектицидной активности на амбарном долгоносике. Испытания эти не дали положительных результатов. Так, от 1% концентрации 1,2-этилиденглицеринового эфира диэтилфосфорной кислоты наблюдалась 100%-ная смертность на вторые сутки. Амидоэфиры по своей инсектицидной активности как контактные яды оказались еще менее токсичными, чем вышеуказанные эфиры фосфорной кислоты. Так, от 1% концентрации 1,2-этилиденглицеринового эфира ди-(диметиламидо)фосфорной кислоты наблюдалась 36%-ная смертность на десятые сутки. 1,2-Этилиденглицериновый эфир диэтилтиофосфорной кислоты оказался при испытании почти совершенно не токсичным для амбарного долгоносика; от 1%-ной концентрации — 2% смертности через 6 суток.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение этилиденглицериновых эфиров фосфористой и амидофосфористой кислот

1. Синтез 1,2-этилиденглицеринового эфира диэтилфосфористой кислоты. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещалось 11,8 *г* 1,2-этилиденглицерина [3] [т. кип. 82—90° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4390], 10,1 *г* триэтиламина и 200 *мл* абсолютного эфира. При охлаждении и энергичном перемешивании было прикапано 15,6 *г* хлорангидрида диэтилфосфористой кислоты. После прибавления хлорангидрида перемешивание без охлаждения продолжалось 4—5 *ч*. Осадок солянокислого триэтиламина был отфильтрован, эфир отогнан и остаток разогнан в вакууме из колбы Арбузова. В результате разгонки получено 20 *г* продукта с т. кип. 82—95° (2 *мм*). Этот продукт был вторично разогнан из колбы с колонкой Видмера, в результате чего выделен 1,2-этилиденглицериновый эфир диэтилфосфористой кислоты с т. кип. 79° (0,5 *мм*); n_D^{20} 1,4390; d_4^{20} 1,0764; найдено *MR* 58,15; вычислено для $C_9H_{19}O_5P$ *MR* 57,94; выход 16,5 *г* (70% от теорет.)

Найдено %: P 13,12; 12,90
$C_9H_{19}O_5P$. Вычислено %: P 13,02

2. Синтез 1,3-этилиденглицеринового эфира диэтилфосфористой кислоты. Синтез аналогичен предыдущему. В реакцию было взято 11,8 *г* 1,3-этилиденглицерина [3] [т. кип. 68° (10 *мм*); n_D^{17} 1,4510], 11 *г* триэтиламина и 15,6 *г* хлорангидрида диэтилфосфористой кислоты. Полученный эфир имеет следующие константы: т. кип. 97,5° (2 *мм*); d_4^{20} 1,1017; n_D^{20} 1,4490; найдено *MR* 57,91; вычислено для $C_9H_{19}O_5P$ *MR* 57,94; выход 15,2 *г* (63,8% от теорет.)

Найдено %: P 13,23; 13,04
$C_9H_{19}O_5P$. Вычислено %: P 13,02

3. Синтез 1,2-этилиденглицеринового эфира ди-(диметиламидо)фосфористой кислоты. В реакцию было взято 11,8 *г* 1,2-этилиденглицерина, 10,1 *г* триэтиламина и 15,5 *г* хлорангидрида ди-(диметиламидо)фосфористой кислоты. Реакция аналогична вышеописанной, только вторичная разгонка продукта была проведена из колбы Арбузова. Константы 1,2-этилиденглицеринового эфира ди-(диметиламидо)фосфористой кислоты следующие: т. кип. 78—79° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4650; d_4^{20} 1,0435; найдено *MR* 62,52; вычислено для $C_9H_{21}O_3N_2P$ *MR* 62,30; выход эфира 14,2 *г* (67,8% от теорет.)

Найдено %: P 13,39; 13,27
$C_9H_{21}O_3N_2P$. Вычислено %: P 13,13

4. Синтез 1,3-этилиденглицеринового эфира ди-(диметиламидо) фосфористой кислоты. Реакция аналогична предыдущим. Взято 11,8 *г* 1,3-этилиденглицерина, 10,1*г* триэтиламина, 15,5 *г* хлорангидрида ди-(диметиламидо)фосфористой кислоты. Полученный эфир имеет следующие константы: т. кип. 85° (2 *мм*), d_4^{20} 1,0522; n_D^{20} 1,4708; найдено *MR* 62,66; вычислено для $C_9H_{21}O_3N_2P$ *MR* 62,30; выход эфира 15,5 *г* (65% от теорет.)

Найдено %: P 13,42; 13,42
$C_9H_{21}O_3N_2P$. Вычислено %: P 13,13

Получение диэтилиденглицериновых эфиров фосфористой и амидофосфористой кислот

1. Синтез ди-1,2-этилиденглицеринового эфира этилфосфористой кислоты. В реакцию было взято 20,6 *г* 1,2-этилиденглицерина, 17,65 *г* триэтиламина и 12,85 *г* хлорангидрида Меншуткина. Получен эфир с т. кип.

125° (0,5 *мм*); n_D^{20} 1,4555; d_4^{20} 1,1533; найдено *MR* 72,99; вычислено для $C_{12}H_{23}O_7P$ *MR* 72,84; выход 18,5 *г* (60,8% от теорет.).

Найдено %: P 10,14
$C_{12}H_{23}O_7P$. Вычислено %: P 10,00

2. Синтез ди-1,3-этилиденглицеринового эфира этилфосфористой кислоты. Для получения эфира в реакцию взято 11,8 *г* 1,3-этилиденглицерина, 10,1 *г* триэтиламина и 7,35 *г* хлорангидрида Меншуткина. Получен продукт с т. кип. 137—139° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4688; d_4^{20} 1,1916; найдено *MR* 72,42; вычислено для $C_{12}H_{23}O_7P$ *MR* 72,84; выход 6,5 *г* (42% от теорет.)

Найдено %: P 10,05; 10,21
$C_{12}H_{23}O_7P$. Вычислено %: P 10,00

3. Синтез ди-1,2-этилиденглицеринового эфира диметиламидофосфористой кислоты. Взято в реакцию 23,6 *г* 1,2-этилиденглицерина, 20,2 *г* триэтиламина и 14,6 *г* хлорангидрида диметиламидофосфористой кислоты. Полученный ди-1,2-этилиденглицериновый эфир диметиламидофосфористой кислоты имеет следующие константы: т. кип. 132° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4644; d_4^{20} 1,1340; найдено *MR* 75,24; вычислено для $C_{12}H_{24}O_6NP$ *MR* 75,04; выход эфира 21 *г* (68% от теорет.)

Найдено %: P 10,02; 10,00
$C_{12}H_{24}O_6NP$. Вычислено %: P 10,03

4. Синтез ди-1,3-этилиденглицеринового эфира диметиламидофосфористой кислоты. Взято в реакцию 11,8 *г* спирта, 10,1 *г* триэтиламина и 7,3 *г* хлорангидрида диметиламидофосфористой кислоты. Полученный продукт после вторичной разгонки закристаллизовался. Константы продукта следующие: т. кип. 145° (1 *мм*); т. пл. 52—53°; выход эфира 6 *г* (39% от теорет.)

Найдено %: P 10,16; 10,12
$C_{12}H_{24}O_6NP$. Вычислено %: P 10,03

Получение этилиденглицериновых эфиров фосфорной и амидофосфорной кислот

1. Синтез 1,2-этилиденглицеринового эфира диэтилфосфорной кислоты. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещалось 100 *мл* сухого бензина и 4 *г* натрия (взято с избытком) и приливалось 11,8 *г* 1,2-этилиденглицерина. Натрий почти количественно прореагировал с 1,2-этилиденглицерином. Избыток натрия (1,7 *г*) был удален после часового нагревания реакционной смеси при 85°, а к последней было прилито 17,2 *г* хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты. Далее колба нагревалась на водяной бане еще 3 *ч*. Осадок хлористого натрия отделялся на центрифуге. Остаток после отгонки бензина разгонялся в вакууме из колбы Арбузова. В результате разгонки получено 15,3 *г* продукта с т. кип. 110—123° (1 *мм*), который был вторично разогнан из колбы с колонкой Видмера. Константы полученного 1,2-этилиденглицеринового эфира диэтилфосфорной кислоты следующие: т. кип. 119° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4318; d_4^{20} 1,1603; найдено *MR* 56,75; вычислено для $C_9H_{19}O_6P$ *MR* 56,79; выход эфира 13,5 *г* (53% от теорет.)

Найдено %: P 12,52; 12,62
$C_9H_{19}O_6P$. Вычислено %: P 12,20

Результаты испытаний на инсектицидную активность (на амбарном долгоносике) следующие: 0,05% концентрация — 28% смертности на 7-е сутки, 0,5% концентрация — 80% смертности на 7-е сутки, 1% концентрация — 100% смертности на 2-е сутки.

Во всех последующих опытах синтез эфиров фосфорных кислот проводился аналогично только что описанному.

2. Синтез 1,3-этилиденглицеринового эфира диэтилфосфорной кислоты. Для синтеза было взято 11,8 *г* 1,3-этилиденглицерина, 4 *г* натрия (взято с избытком), 17,2 *г* хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты. Константы полученного эфира следующие: т. кип. 113° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4380; d_4^{20} 1,1757; найдено *MR* 56,71; вычислено для $C_9H_{19}O_6P$ *MR* 56,79; выход эфира 11,3 *г* (44,5% от теорет.)

Найдено %: P 12,60; 12,52
$C_9H_{19}O_6P$. Вычислено %: P 12,20

Испытания на инсектицидную активность на амбарном долгоносике дали следующие результаты: 0,05% концентрация — 32% смертности через 7 суток: 0,5% концентрация — 46% смертности через 7 суток; 1% концентрация — 100% смертности через 3 суток.

3. Синтез 1,2-этилиденглицеринового эфира ди-(диметиламидо)фосфорной кислоты. В реакцию было взято 23,6 *г* 1,2-этилиденглицерина, 7 *г* натрия (взято с избытком), 34 *г* хлорангидрида ди(-диметиламидо)-фосфорной кислоты. Получен эфир с константами: т. кип. 113° (1 *мм*); d_4^{20} 1,1241; n_D^{20} 1,4550; найдено *MR* 60,82; вычислено для $C_9H_{21}O_4N_2P$ *MR* 61,18; выход эфира 32 *г* (63,5% от теорет.)

Найдено %: P 12,48; 12,45
$C_9H_{21}O_4N_2P$. Вычислено %: P 12,30

Испытания на инсектицидную активность на амбарном долгоносике дали следующие результаты: 1% концентрация — 36% смертности на 10-е сутки.

4. Синтез 1,3-этилиденглицеринового эфира ди-(диметиламидо)фосфорной кислоты. Взято в реакцию 11,8 *г* 1,3-этилиденглицерина, 4 *г* натрия и 17 *г* хлорангидрида ди-(диметиламидо)фосфорной кислоты. Полученный эфир имел константы: т. кип. 104—105°; d_4^{20} 1,1366; n_D^{20} 1,4600; найдено *MR* 60,81; вычислено для $C_9H_{21}O_4N_2P$ *MR* 61,18; выход эфира 13,8 *г* (55% от теорет.)

Найдено %: P 12,25; 12,20
$C_9H_{21}O_4N_2P$. Вычислено %: P 12,30

Получение этилиденглицериновых эфиров тиофосфорной и амидотиофосфорной кислот

1. Синтез 1,2-этилиденглицеринового эфира диэтокситиофосфорной кислоты. а) П р и с о е д и н е н и е с е р ы к э ф и р у. К 7 *г* 1,2-этилиденглицеринового эфира диэтилфосфористой кислоты был прибавлен небольшими порциями 1 *г* серы. Наблюдалось разогревание смеси до 95°, после чего реакционная смесь была нагрета до 150° и разогнана в вакууме из колбы Арбузова. Получен тиоэфир с константами: т. кип. 113—114° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4636; d_4^{20} 1,1575; найдено *MR* 64,35; вычислено для $C_9H_{19}O_5SP$ *MR* 64,84; выход тиоэфира 6,45 *г* (79,4% от теорет.)

Найдено %: P 11,52; 11,42
$C_9H_{19}O_5SP$. Вычислено %: P 11,48

б) С и н т е з ч е р е з т и о х л о р а н г и д р и д. Синтез аналогичен синтезу 1,2-этилиденглицеринового эфира диэтилфосфорной кислоты. Было взято в реакцию 5,9 *г* 1,2-этилиденглицерина, 2 *г* натрия и 9,4 *г* хлорангидрида диэтилтиофосфорной кислоты. Константы полученного тиоэфира следующие: т. кип. 111° (0,5 *мм*); n_D^{20} 1,4641; d_4^{20} 1,1583; найдено *MR* 64,35; вычислено для $C_9H_{19}O_5SP$ *MR* 64,84; выход тиоэфира 7,5 *г* (55,5% от теорет.)

Найдено %: P 11,44; 11,47
$C_9H_{19}O_5SP$. Вычислено %: P 11,48

2. Синтез 1,3-этилиденглицеринового эфира диэтилфосфорной кислоты. а) П р и с о е д и н е н и е с е р ы к э ф и р у. К 5 *г* этилиденглицери-

нового эфира диэтилфосфористой кислоты было прибавлено 0,7 *г* серы. Наблюдалось разогревание смеси до 75°. После двукратной разгонки получен продукт присоединения серы с константами: т. кип. 113—114° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4685; d_4^{20} 1,1651, найдено *MR* 64,44; вычислено для $C_9H_{19}O_5SP$ *MR* 64,84; выход эфира 3,5 *г* (65% от теорет.)

Найдено %: Р 11,63; 11,67
$C_9H_{19}O_5SP$. Вычислено %: Р 11,48

б) Через тиохлорангидрид. Синтез подобен синтезу 1,3-этилиденглицеринового эфира диэтилфосфорной кислоты. Взято в реакцию 10 *г* 1,3-этилиденглицерина, 4 *г* натрия и 16 *г* хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты. Получен тиоэфир со следующими константами: т. кип. 119° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,4731; d_4^{20} 1,1781; найдено *MR* 64,34; вычислено для $C_9H_{19}O_5SP$ *MR* 64,84; выход 11,3 *г* (50% от теорет.).

Найдено %: Р 11,77
$C_9H_{19}O_5SP$. Вычислено %: Р 11,48

Результаты испытаний па инсектицидную активность (на амбарном долгоносике) следующие: от 1% концентрации — 2% смертности на 6-е сутки.

3. Синтез 1,2-этилиденглицеринового эфира ди-(диметиламидо)тиофосфорной кислоты. Присоединением 2 *г* серы к 10 *г* 1,2-этилиденглицеринового эфира ди-(диметиламидо)фосфористой кислоты получен соответствующий эфир тиофосфорной кислоты со следующими константами: т. кип. 118—118,5° (0,2 *мм*); n_D^{20} 1,4907; d_4^{20} 1,1317; найдено *MR* 68,55; вычислено для $C_9H_{21}O_3PSN_2$ *MR* 69,14. Выход тиоэфира 5,5 *г* (50% от теорет.)

Найдено %: Р 11,77; 11,82
$C_9H_{21}O_3PSN_2$. Вычислено %: Р 11,57

4. Синтез 1,3-этилиденглицеринового эфира ди-(диметиламидо)тиофосфорной кислоты. Эфир синтезирован присоединением серы к соответствующему эфиру фосфористой кислоты. Взято в реакцию 5 *г* 1,3-этилиденглицеринового эфира ди-(диметиламидо)фосфористой кислоты и 0,72 *г* серы. В результате разгонки получен продукт с т. кип. 120° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4980; d_4^{20} 1,1446; найдено *MR* 68,63; вычислено для $C_9H_{21}O_3PSN_2$ *MR* 69,14; выход эфира 3,5 *г* (62% от теорет.).

5. Синтез ди-1,2-этилиденглицеринового эфира этилтиофосфорной кислоты. В реакцию было взято 10,5 *г* ди-1,2-этилиденглицеринового эфира этилфосфористой кислоты и 1 *г* серы. Полученный эфир имел следующие константы: т. кип. 138° (0,5 *мм*), d_4^{20} 1,2133; n_D^{20}1,4740; найдено *MR* 79,22; вычислено для $C_{12}H_{23}O_7PS$ *MR* 79,79; выход эфира 5,5 *г* (50% от теорет.)

Найдено %: Р 9,07; 9,04
$C_{12}H_{23}O_7PS$. Вычислено %: Р 9,07

6. Синтез ди-1,3-этилиденглицеринового эфира этилтиофосфорной кислоты. Взято в реакцию 5 *г* ди-1,3-этилиденглицеринового эфира этилфосфористой кислоты и 0,5 *г* серы. Получен эфир с константами: т. кип. 155—157° (0,5*мм*); n_D^{20} 1,4820, удельный вес не определен, так как продукт очень вязкий, густой

Найдено %: Р 9,20; 9,21
$C_{12}H_{23}O_7PS$. Вычислено %: Р 9,07

7. Синтез ди-1,2-этилиденглицеринового эфира диметиламидофосфорной кислоты. Для синтеза было взято 8 *г* ди-1,2-этилиденглицеринового эфира диметиламидофосфористой кислоты и 0,9 *г* серы. Получен

соответствующий эфир тиофосфорной кислоты с т. кип. 153° (0,5 *мм*); n_D^{20} 1,4848; d_4^{20} 1,1997; найдено *MR* 81,48; вычислено для $C_{12}H_{24}O_6$ NPS *MR* 81,98; выход эфира 2,7 *г* (30% от теорет.)

Найдено %: P 9,09; 9,05
$C_{12}H_{24}O_6NPS$. Вычислено %: P 9,09

Действие галоидопроизводных на этилиденглицериновые эфиры диэтилфосфористой кислоты

1. Действие бромистого этила на 1,2-этилиденглицериновый эфир диэтилфосфористой кислоты. Изомеризация 1,2-этилиденглицеринового эфира диэтилфосфористой кислоты бромистым этилом проводилась в запаянной трубке при нагревании до 120—130° в течение 8 *ч*. Было взято в реакцию 5 *г* эфира и 3 *г* бромистого этила. В результате реакции получен 1,2-этилиденглицериновый эфир этоксиэтилфосфиновой кислоты с константами: т. кип. 163—164° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4400; d_4^{20} 1,1315; найдено *MR* 55,42; вычислено для $C_9H_{19}O_5P$ *MR* 55,18; выход эфира 3,3 *г* (66% от теорет.)

Найдено %: P 13,24; 13,10
$C_9H_{19}O_5P$. Вычислено %: P 13,02

2. Действие хлористого ацетила на 1,2-этилиденглицериновый эфир диэтилфосфористой кислоты. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, помещалось 8 *г* 1,2-этилиденглицеринового эфира диэтилфосфористой кислоты и медленно прикапывалось 2,6 *г* хлористого ацетила. Реакция шла с разогреванием до 60°. В течение всей реакции выделялся хлористый этил. Разгонка проводилась в вакууме из колбы Арбузова, в результате чего получен 1,2-этилиденглицериновый эфир этоксиацетилфосфиновой кислоты с константами: т. кип. 131° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4470; d_4^{20} 1,1962; найдено *MR* 55,16; вычислено для $C_9H_{17}O_6P$ *MR* 56,29; выход эфира 4,2 *г* (50% от теорет.)

Найдено %: P 12,37; 12,34
$C_9H_{17}O_6P$. Вычислено %: P 12,30

3. Действие хлорацетонитрила на 1,2-этилиденглицериновый эфир диэтилфосфористой кислоты. Реакция проводилась аналогично вышеописанной. Было взято 6,5 *г* 1,2-этилиденглицеринового эфира диэтилфосфористой кислоты и 2 *г* хлорацетонитрила. Был получен 1,2-этилиденглицериновый эфир этоксиацетонитрилфосфиновой кислоты со следующими константами: т. кип. 156° (0,5 *мм*); n_D^{20} 1,4536; d_4^{20} 1,2114; найдено *MR* 55,62; вычислено для $C_9H_{16}O_5PN$ *MR* 54,96; выход эфира 3,5 *г* (50% от теорет.)

Найдено %: P 12,17; 12,14
$C_9H_{16}O_5PN$. Вычислено %: P 12,45

4. Действие этилового эфира хлоругольной кислоты на 1,2-этилиденглицериновый эфир диэтилфосфористой кислоты. Взято в реакцию 10 *г* 1,2-этилиденглицеринового эфира диэтилфосфористой кислоты и 4,5 *г* этилового эфира хлоругольной кислоты. Наблюдалось разогревание реакционной смеси до 94°. В результате разгонки получен 1,2-этилиденглицериновый эфир этоксикарбэтоксифосфиновой кислоты с т. кип. 132,5—133° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4440; d_4^{20} 1,1993; найдено *MR* 62,46; вычислено для $C_{10}H_{19}O_7P$ *MR* 61,42; выход эфира 6 *г* (51% от теорет.)

Найдено %: P 10,94; 10,86
$C_{10}H_{19}O_7P$. Вычислено %: P 11,00

5. Действие метилового эфира хлоруксусной кислоты на 1,2-этилиденглицериновый эфир диэтилфосфористой кислоты. В реакцию было взято 10 *г* 1,2-этилиденглицеринового эфира диэтилфосфористой кислоты и 4,5 *г*

метилового эфира хлоруксусной кислоты. Полученный 1,2-этилиденглицериновый эфир этоксиметилкарбометоксифосфиновой кислоты имел следующие константы: т. кип. 137° (0,5 *мм*); n_D^{20} 1,4506; d_4^{20} 1,2248; найдено *MR* 61,94; вычислено для $C_{10}H_{19}O_7P$ *MR* 60,85; выход эфира 8 *г* (68% от теорет.)

Найдено %: P 10,81; 10,85
$C_{10}H_{19}O_7P$. Вычислено %: P 11,00

6. Действие метилового эфира β-бромпропионовой кислоты на 1,2-этилиденглицериновый эфир диэтилфосфористой кислоты. В реакцию взято 11 *г* 1,2-этилиденглицеринового эфира диэтилфосфористой кислоты и 4,5 *г* метилового эфира β-бромпропионовой кислоты. Полученный эфир имел т. кип. 150—151° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4510; d_4^{20} 1,2012; найдено *MR* 65,23; вычислено для $C_{11}H_{21}O_7P$ *MR* 66,04; выход эфира 3,9 *г* (30% от теорет.)

Найдено %: P 10,40; 10,77
$C_{11}H_{12}O_7P$. Вычислено %: 10,65

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и изучены 19 новых этилиденглицериновых эфиров фосфористой, фосфорной, тиофосфорной, амидофосфористой, амидофосфорной и амидотиофосфорной кислот.

2. Изучена реакция перегруппировки Арбузова этилиденглицериновых эфиров фосфористых кислот. Получено 6 новых этилиденглицериновых эфиров фосфиновых кислот.

3. Проведены испытания инсектицидной активности некоторых полученных этилиденглицериновых эфиров фосфорной, тиофосфорной и амидофосфорной кислот.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
31.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. M. S. Newman, Chem. Abs. 46, 5253 (1952); C. N. Smith, D. Burnett, Chem. Abs. 44, 6568 (1950).
2. М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН 1948, 219; 1953, 121.
3. H. Hill, A. C. Hill, H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc. 50, 2242 (1928).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 3

К. А. АНДРИАНОВ и Л. М. ВОЛКОВА

О ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИОРГАНОБОРОСИЛОКСАНОВ МЕТОДОМ ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Полиорганометаллосилоксаны — новый класс высокополимерных соединений, цепи молекул которых построены из атомов кремния, кислорода и металлов. Этот класс соединений занимает промежуточное положение между кремнийорганическими полимерами и силикатами. Как было показано раньше [1], при действии на гидроксилсодержащие кремнийорганические соединения металлов или окислов металлов образуются соединения этого класса по схеме:

$$6HOR_2SiOSiR_2OH + 2Al \rightarrow 2\,[HOR_2SiOSiR_2O]_3\,Al + 3H_2.$$

Позднее путем обменной реакции был получен нонаэтилалюмотрисилоксан [2]

$$3\,(C_2H_5)_3SiONa + AlCl_3 \rightarrow [(C_2H_5)_3\,SiO]_3\,Al + 3NaCl.$$

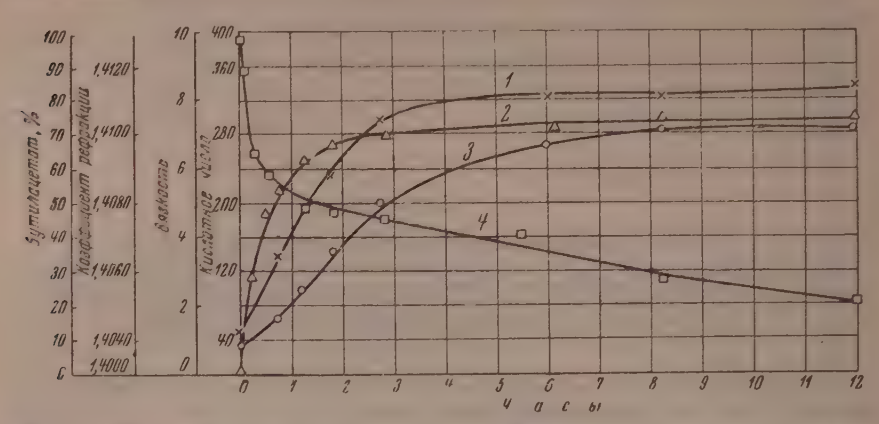
При взаимодействии галогенида бора с триэтилсиланолятом натрия получен боркремневый эфир [3]

$$3\,(C_2H_5)_3SiONa + BBr_3 \rightarrow [(C_2H_5)_3\,SiO]_3\,B + 3NaBr.$$

Хенглейном с сотрудниками проведены исследования по синтезу полиборкремневых эфиров [4].

В нашей работе были исследованы реакции алкил-(арил)ацетоксисиланов с бутиловым эфиром борной кислоты и алкил-(арил) этоксисиланов или алкил-(арил)бутоксисиланов с триацетоксибором. Было найдено, что при нагревании указанных соединений происходит реакция конденсации с образованием полиорганоборосилоксанов и выделяется в обоих случаях бутилацетат и, соответственно, этилацетат. Исследование реакции конденсации алкил-(арил) ацетоксисиланов с бутиловым эфиром борной кислоты показало, что в процессе нагревания вязкость продукта конденсации увеличивается в соответствии с количеством выделяющегося бутилацетата. Так, например, при конденсации диметилдиацетоксисилана с бутиловым эфиром борной кислоты (фиг. 1), содержание ацетогрупп резко падает в первые 1,5 *ч* прогревания, и в это же время наблюдается выделение большого количества бутилацетата, достигающего 70% от требуемого по реакции количества. В то же время наблюдается рост вязкости продукта реакции. Дальнейшее прогревание приводит к незначительному выделению бутилацетата и изменению вязкости.

Экспериментальные данные показывают, что при замене метильного радикала на фенильный, т. е. при конденсации метилфенилдиацетоксисилана с бутиловым эфиром борной кислоты, общая картина реакции не меняется, и в этом случае (фиг. 2) реакция по количеству выделившегося бутилацетата прошла на 75%. Однако вязкость продукта при конденсации фенилметилдиацетоксисилана с бутиловым эфиром борной кислоты растет более резко, потому что при одной и той же степени конденсации более резко уве-



Фиг. 1. Реакция взаимодействия диметилдиацетоксисилана с бутиловым эфиром борной кислоты: 1 — коэффициент рефракции; 2 — количество выделившегося бутилацетата в процентах; 3 — вязкость в сантипуазах; 4 — кислотное число

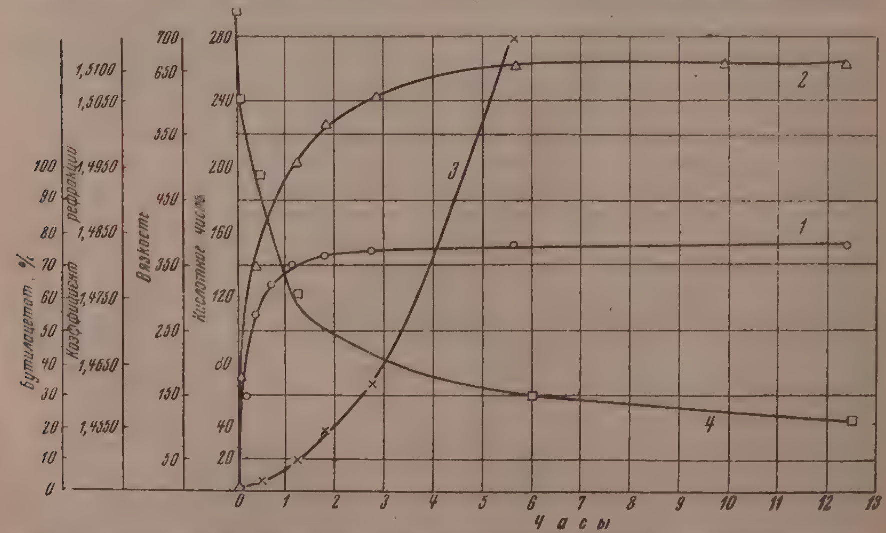
личивается средний молекулярный вес полимера. Эти данные показывают, что при нагревании алкил-(арил) ацетоксисиланов с бутиловым эфиром борной кислоты имеет место ступенчатая конденсация, которая приводит к образованию полиорганоборсилоксанов по схеме:

$$R_2Si(OCOCH_3)_2 + B(OC_4H_9)_3 \rightarrow CH_3COOSiR_2OB(OC_4H_9)_2 + CH_3COOC_4H_9 \qquad (а)$$

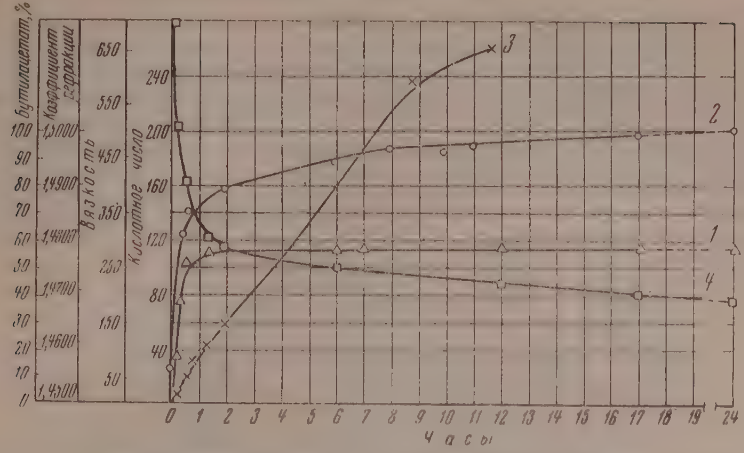
$$CH_3COOSiR_2OB(OC_4H_9)_2 + R_2Si(OCOCH_3)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3COOSiR_2O\underset{\displaystyle OC_4H_9}{\underset{|}{B}}O - SiR_2OCOCH_3 + CH_3COOC_4H_9 \qquad (б)$$

Дальнейший процесс сопровождается конденсацией полученных продуктов между собой и мономерами с образованием сложных полимерных молекул. С ростом вязкости полимера реакция ступенчатой конденсации замедляется и не доходит до конца. При нагревании эквимолекулярных



Фиг. 2. Реакция взаимодействия метилфенилдиацетоксисилана с бутиловым эфиром борной кислоты: 1 — количество выделившегося бутилацетата в процентах; 2 — коэффициент рефракции; 3 — вязкость в сантипуазах; 4 — кислотное число



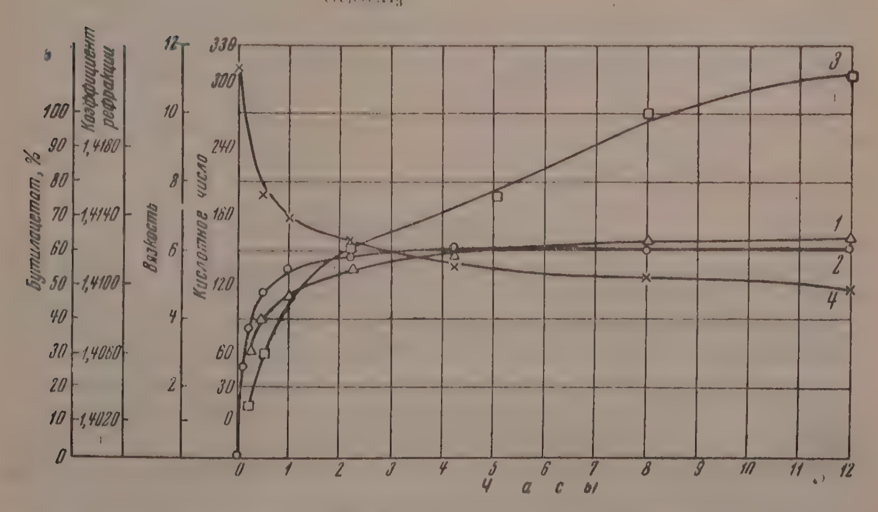
Фиг. 3. Реакция взаимодействия метилфенилдибутоксисилана с триацетоксибором: 1 — количество выделившегося бутилацетата в процентах; 2 — коэффициент рефракции; 3 — вязкость в сантипуазах; 4 — кислотное число

количеств метилфенилдибутоксисилана с триацетоксибором также имеет мёсто реакция конденсации, которая сопровождается ростом вязкости продукта реакции, изменением содержания ацетатных групп и выделением бутилацетата (фиг. 3). Экспериментальные данные реакции взаимодействия эквимолекулярных количеств диметилдибутоксисилана с триацетоксисиланом (фиг. 4) показывают, что и в этом случае протекает реакция ступенчатой конденсации с выделением бутилацетата по схеме:

$$(CH_3)_2Si(OC_4H_9)_2 + B(OCOCH_3)_3 \rightarrow (CH_3)_2Si(OC_4H_9)OB(OCOCH_3)_2 + C_4H_9OCOCH_3 \quad (а)$$

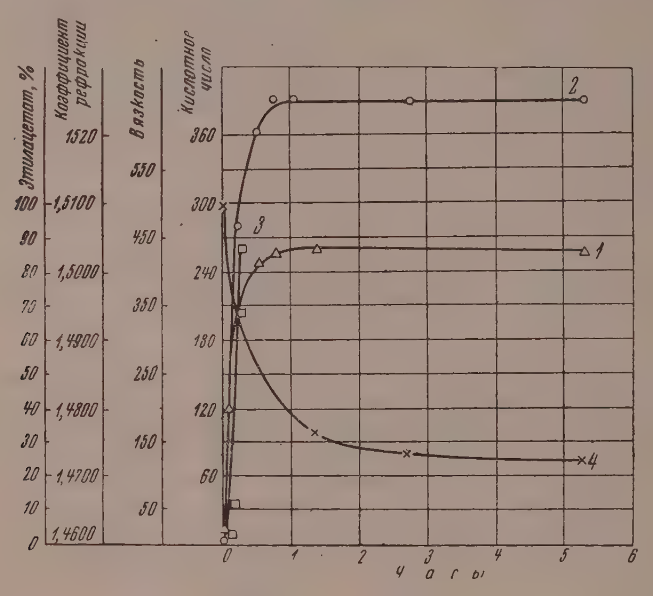
$$(CH_3)_2Si(OC_4H_9)OB-(OCOCH_3)_2 + (CH_3)_2Si(OC_4H_9)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_4H_9OSi(CH_3)_2OB(OCOCH_3)OSi(CH_3)_2OC_4H_9 + CH_3COOC_4H_9 \text{ и т. д.} \quad (б)$$



Фиг. 4. Реакция взаимодействия диметилдибутоксисилана с триацетоксибором; 1 — коэффициент рефракции; 2 — количество выделившегося бутилацетата в процентах; 3 — вязкость в сантипуазах; 4 — кислотное число

Эта реакция протекает значительно быстрее и полнее при замене в алкил-(арил) алкоксисиланах бутоксильной группы на этоксильную. Так, при нагревании метилфенилдиэтоксисилана с триацетоксибором она протекает на 86% (фиг. 5), в то время как у метилфенилдибутоксисилана с триацетоксибором только на 57,0%. Все полученные полимеры представляют собой вязкие продукты светло-коричневого цвета, хорошо растворимы в спирте, ацетоне, диоксане, толуоле.



Фиг. 5. Реакция взаимодействия метилфенилдиэтоксисилана с триацетоксибором: *1* — количество выделившегося этилацетата в процентах; *2* — коэффициент рефракции; *3* — вязкость в сантипуазах; *4* — кислотное число

Исследование устойчивости Si — O — B - связи в полученных полиметилфенилборосилоксанах к действию водных растворов кислот и щелочей показало, что эта связь легко расщепляется с выделением борной кислоты и кремнеорганического полимера по реакции

$$x(-SiR_2O-\underset{\displaystyle OC_4H_9}{\underset{|}{B}}-OSiR_2O-)+H_2O\xrightarrow[H^{\cdot}]{OH'}(-SiR_2OSiR_2O-)_x+B(OH)_3+C_4H_9OH.$$

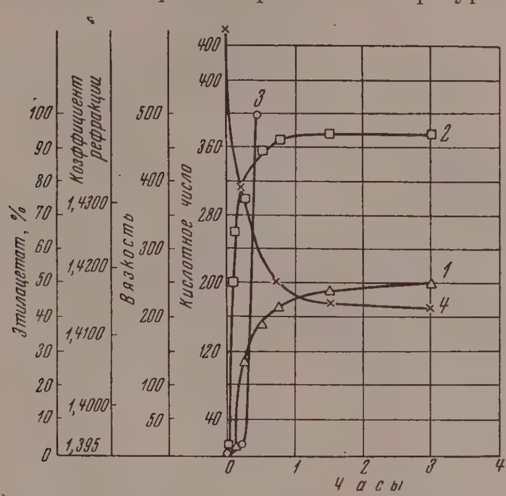
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие продукты: триметилхлорсилан с т. кип. 56—58°; Cl 32,5%; триметилэтоксисилан с т. кип. 75°; n_D^{20} 1,3740; триметилацетоксисилан с т. кип. 102—105°; n_D^{20} 1,388; метилфенилдиэтоксисилан с т. кип. 75—78° (4 *мм*); метилфенилдибутоксисилан с т. кип. 116—120° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4640; метилфенилдиацетоксисилан с т. кип. 127—130° (6 *мм*); CH_3COO-группа, 50,1%; диметилдиэтоксисилан с т. кип. 111—114°; n_D^{20} 1,3840; диметилдибутоксисилан с т. кип. 190—192°; n_D^{20} 1,4040; диметилдиацетоксисилан с т. кип. 59—64° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4045; борная кислота — техническая.

1. Получение бутилового эфира борной кислоты. Бутиловый эфир борной кислоты получали по методике, описанной в сборнике [5]. В колбу

Фаворского с дефлегматором помещали 43,4 *г* (0,7 *мол*) борной кислоты и 220 *г* (3,0 *мол*) бутилового спирта. Реакционную смесь нагревали, отгоняя смесь воды с бутанолом. После полной отгонки воды реакционную смесь разогнали под вакуумом. Получено 145 *г* продукта с т. кип. 99—100° (9 *мм*).

2. Получение триацетоксибора. Триацетоксибор получали по методике, описанной в сборнике [6]. В колбу с обратным холодильником помещали 30 *г* борной кислоты и 160 *г* уксусного ангидрида. Реакционную смесь медленно нагревали до 60° и держали при этой температуре 5 *ч*. Продукт ре-



Фиг. 6. Реакция взаимодействия диметилдиэтоксисилана с триацетоксибором: *1* — коэффициент рефракции; *2* — количество выделившегося этилацетата в процентах; *3* — вязкость в сантипуазах; *4* — кислотное число

акции оставляли на ночь медленно охлаждаться. На следующий день выпадал белый кристаллический осадок. Осадок отфильтровали и просушили в вакуум-эксикаторе. Получено 80 *г* продукта с т. пл. 119°.

3. Конденсация метилфенилдиацетоксисилана с бутиловым эфиром борной кислоты. В трехгорлую колбу, снабженную термометром, мешалкой с масляным затвором, отводной трубкой с приемником для сбора летучих продуктов реакции и трубкой для отбора проб из реакционной колбы во время реакции, помещали 71,1 *г* (0,3 *мол*) метилфенилдиацетоксисилана и 45,9 *г* (0,2 *мол*) бутилового эфира борной кислоты. Реакционную колбу помещали в масляную баню, нагретую до 170°. Температура в реакционной колбе поддерживалась постоянной $\pm 5°$ в течение всего опыта. Опыт заканчивали тогда, когда прекращался отгон бутилацетата. В ходе реакции измеряли количество выделившегося бутилацетата. В продукте конденсации определяли: а) вязкость в сантипуазах при помощи капиллярного вискозиметра Оствальда; б) коэффициент рефракции на рефрактометре Аббе; в) кислотное число.

Полученный бутилацетат был перегнан. После перегонки бутилацетат имел т. кип. 118—124°; n_D^{20} 1,3952; d_4^{20} 0,898; CH_3COO-группа 50,5%. Литературные данные для бутилацетата: т. кип. 125°; n_D^{20} 1,3951; d_4^{20} 0,881; CH_3COO-группа 50,8%.

Аналогично была проведена реакция взаимодействия диметилдиацетоксисилана с бутиловым эфиром борной кислоты. Компоненты, взятые в реакцию, температура реакции и время конденсации приведены в табл. 1.

4. Конденсация метилфенилдибутоксисилана с триацетоксибором. Реакцию проводили в том же приборе, что и в предыдущих опытах. В колбу помещали 79,8 *г* (0,3 *мол*) метилфенилдибутоксисилана и 37,5 *г* (0,2 *мол*) триацетоксибора. Реакционную колбу помещали в масляную баню, нагретую до 170°. Собирали выделившийся бутилацетат. Продукт реакции конденсации представлял собой вязкий однородный полимер; на воздухе с поверхности быстро белеет.

Таблица 1

№ опыта	Взятые компоненты	Соотношение исх. компонентов в молях	Температура реакции в °C	Время нагревания в часах	Количество выделившегося бутилацетата в %
1	$(CH_3)_2Si(OCOCH_3)_2$ и $B(OC_4H_9)_3$	0,3 0,2	170	14	74,8
2	$(CH_3)C_6H_5Si(OCOCH_3)_2$ и $B(OC_4H_9)_3$	0,3 0,2	170	13	75,7

Аналогично были проведены реакции взаимодействия метилфенилдиэтоксисилана с триацетоксибором, диметилдибутоксисилана и диметилдиэтоксисилана с триацетоксибором. Температура реакции, время конденсации и компоненты, взятые в реакцию, приведены в табл. 2. Полученные результаты опытов конденсации представлены на фиг. 1—6.

Таблица 2

№ опыта	Взятые компоненты	Соотношение исходных компонентов в молях	Температура реакции в °C	Время нагревания в часах	Количество выделившегося алкилацетата в %
1	$(CH_3)C_6H_5Si(OC_4H_9)_2$ и $B(OCOCH_3)_3$	0,3 0,2	170	24	57,0
2	$CH_3(C_6H_5)Si(OC_2H_5)_2$ и $B(OCOCH_3)_3$	0,3 0,2	170	5,5	86,5
3	$(CH_3)_2Si(OC_4H_9)_2$ и $B(OCOCH_3)_3$	0,3 0,2	170	12	60,8
4	$(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$ и $B(OCOCH_3)_3$	0,3 0,2	170	3	94,0

Полученный в результате реакции конденсации этилацетат был разогнан: т. кип. 75—80°; n_D^{20} 1,3750; d_4^{20} 0,910. Литературные данные для этилацетата: т. кип. 77,15°; n_D^{20}1,3722; d_4^{20}0,9003.

5. Определение устойчивости связи Si — O — B в полимере, полученном из метилфенилдиацетоксисилана и бутилового эфира борной кислоты. 3 *г* полимера, полученного при конденсации метилфенилдиацетоксисилана и бутилового эфира борной кислоты в молярном соотношении 3 : 2, растворили в 12 *г* ацетона. Полученный раствор приливали при перемешивании при 20° к 10 *г* 0,1 *N* раствора щелочи. Для лучшего отделения водного слоя добавляли к смеси полимер — вода серный эфир. Эфирный раствор полимера отделили от водного, промыли до отрицательной реакции на OH′ по фенолфталеину; эфир выпарили. Полученный полимер анализировали. Анализ показал, что в полимере бора нет. Из водного слоя была выпарена вода. На дне чашки остается белый осадок. При качественном анализе этого осадка найдено, что он содержит большое количество бора, но не содержит кремния.

При гидролизе аналогичным образом в нейтральной и кислой средах связь Si — O — B также рвется и полимер, полученный после гидролиза, не содержит бора. Весь бор находится в водном слое.

ВЫВОДЫ

Получены новые полимеры — полиборорганосилоксаны, цепи молекул которых содержат кремний — кислород — бор, гетерофункциональной конденсацией алкил-(арил)диалкоксисиланов с триацетоксибором и алкил-(арил)диацетоксисилана с бутиловым эфиром борной кислоты.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
10.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Авт. свид. № 7115, 15, II, 1947.
2. К. А. Андрианов, А. А. Жданов и С. А. Павлов, ДАН 102, № 1, 85 (1955).
3. E. Wieberg, U. Krüerke, Z. Naturforsch. 8в, № 100, 609 (1953).
4. F. A. Henglein, R. Lang, K. Scheinost, Makromol. Chem. 15, № 2/3, 177 (1955).
5. «Синтезы органических препаратов», сб. 2, ИЛ, 1949, стр. 133.
6. К. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, сб. 4, Изд. АН СССР, М.—Л., 1945, стр. 61.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 3

А. Д. ПЕТРОВ, В. А. ПОНОМАРЕНКО, Б. А. СОКОЛОВ и Ю. П. ЕГОРОВ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ВИНИЛ-, ФЕНИЛ- И АЛКИЛГИДРИДСИЛАНОВ. СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ХЛОРСИЛИЛЬНЫХ ГРУПП

В ряде сообщений [1—4] нами была показана возможность синтеза гидридсиланов различных классов восстановлением соответствующих силанхлоридов гидридом лития. Так были получены аллилсиланы, хлоралкилсиланы, моно- ди- и трисиланы. В настоящей работе мы распространили метод восстановления при помощи гидрида лития и на ряд винил- и арилсиланхлоридов. Нас интересовала возможность использования LiH не только для восстановления соединений, содержащих три, но и меньшее число атомов хлора у кремния.

Винилсиланхлориды были получены нами дегидрохлорированием β-хлорэтилалкилсиланхлоридов при помощи хинолина

$$R_2\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{Si}}CH_2CH_2Cl \xrightarrow{\text{хинолин}} R_2\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{Si}}CH = CH_2,$$

где R — алкил или хлор.

Удобным путем синтеза β-хлорэтилалкилдихлорсиланов оказалась реакция с замещением одного из хлоров, связанных с кремнием в $Cl_3Si\ CH_2CH_2Cl$ на какой-либо радикал по схеме:

$$RMgX + Cl_3SiCH_2CH_2Cl \rightarrow R\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{Si}}}}CH_2CH_2Cl + MgCl_2.$$

Выход β-хлорэтилалкилдихлорсиланов был достаточно высоким. Устойчивость указанных β-галогенидов к β-распаду, столь легко протекающему при замещении на R всех трех связанных с кремнием атомов хлора, объясняется стабилизирующим влиянием остающихся Si — Cl-групп. Особенно отчетливо это влияние проявляется у β-галогенидов, имеющих группу $SiCl_3$; этим, между прочим, обусловливается не только их термическая стабильность ($Cl_3SiCH_2CH_2Cl$ начинает распадаться лишь выше 400°), но и возможность протекания химических реакций по связи C — Cl без заметного β-распада, например:

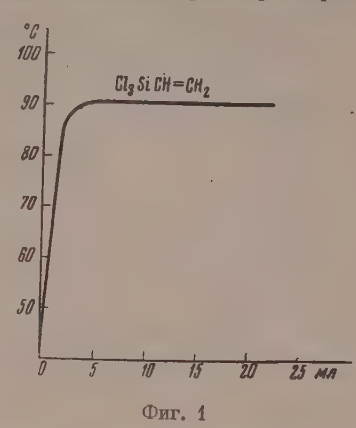
а) $Cl_3SiCH_2CH_2Cl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} Cl_3SiCH_2CH_2C_6H_5$; [5, 6]

б) $Cl_3SiCH_2CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{AlCl_3} Cl_3SiCH = CH_2$. [6, 7]

в) $Cl_3SiCH_2CH_2Cl + (Si + Cu) \xrightarrow{300-400°} Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_3$. [8]

Замена атомов хлора, связанных с кремнием, на какие-либо радикалы делает связь C — Cl в $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$ и более реакционноспособной и в то

же время более склонной к β-распаду. У $R_3SiCH_2CH_2Cl$ в реакции с RMgX степень β-распада и степень замещения хлора на R, как показали Петров и Миронов, в первую очередь определялась активностью гриньярова реагента [9]. Подобный стабилизирующий эффект оказывают и другие электроотрицательные группы, например OR и OCOR [10], O—Si$\lessgtr$ [11].



Фиг. 1

Дегидрохлорирование под действием хинолина полученных нами β-хлорэтилалкилхлорсиланов всегда сопровождалось побочной реакцией β-распада (фиг. 2—5) за исключением $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$ (фиг. 1). $Cl_3SiCH(Cl)CH_2SiCl_3$, имеющий две трихлорсилильных группы, также стоек к β-распаду; $SiCl_4$, и, очевидно, винилсилан, о чем свидетельствует небольшой изгиб на кривой разгонки, образуются при этом в очень небольшом количестве (фиг. 2). Таким образом, в ряду ($R_3SiCH_2CH_2Cl$, $R_2Si(Cl)CH_2CH_2Cl$, $RSi(Cl)_2CH_2CH_2Cl$ и $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$ по мере накопления у кремния атомов хлора, т. е. по мере нарастания стабилизирующего влияния Si — Cl-групп, реакция β-распада постепенно уступает место реакции дегидрохлорирования. Соотношение между ними определяется не только строением исходных галогенидов, но и природой дегидрохлорирующего реагента и условиями реакции. Направление превращения β-галогенида зависит от того, какая из связей (Si — C или C — H), находящихся в β-положении к связи C — Cl, в данных конкретных условиях разорвется ранее.

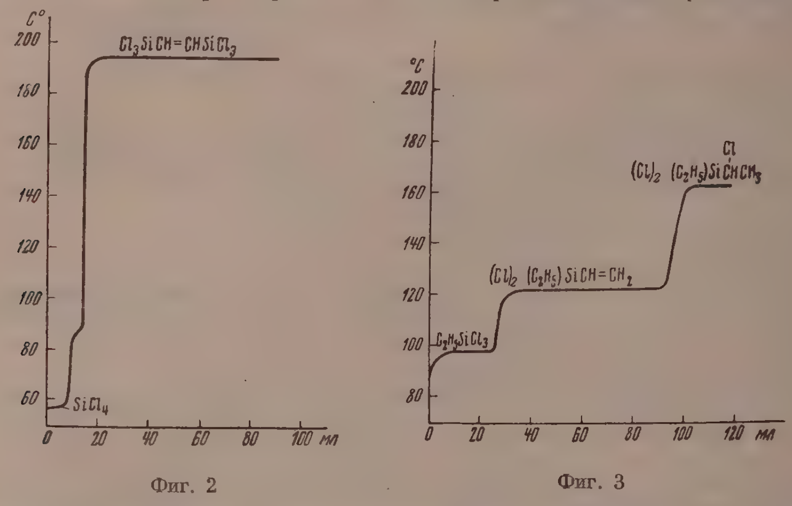
$$\gtrdot Si\!-\!CH(H)\!-\!CH_2\!-\!Cl \xrightarrow[AlCl_3]{\text{хинолин}} \begin{cases} 1)\ \gtrdot Si-Cl + CH_2{=}CH_2 \\ 2)\ H-Cl + \gtrdot SiCH{=}CH_2 \end{cases}$$

Интересно отметить, что $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$ даже при 600° без каких-либо дегидрохлорирующих реагентов подвергается одновременно обеим этим реакциям [12]. Стабилизирующий эффект групп Si — Cl приводит к укреплению всех связей в алкильном радикале и в первую очередь связи Si—C. В свете изложенного становится понятным, почему в реакции Фриделя—Крафтса активность хлоралкилсиланхлоридов уменьшается по мере увеличения числа атомов хлора у кремния и с приближением реагирующей связи к хлорсилильным группам*, т. е., как показали Петров, Чернышев и Долгая [6], в ряду $(C_2H_5)Si(Cl)_2CH_2CH_2Cl > Cl_3SiCH_2CH_2Cl > Cl_3SiCH(Cl)CH_3 > Cl_3SiCH_2Cl > Cl_3SiCHCl_2 > Cl_3SiCH(Cl)SiCl_3$ у $Cl_3SiCH(Cl)SiCl_3$ влияние двух трихлорсилильных групп оказывается настолько сильным, что он не вступает в реакцию Фриделя — Крафтса, даже в очень жестких условиях. Влияние хлорсилильных групп, как и следует ожидать, проявляется при дегидрохлорировании α- и β-хлорэтилсиланхлоридов в большей степени на α-хлоридах, чем на β-хлоридах. Как видно из фиг. 3, и 5, при дегидрохлорировании смесей α- и β-хлорэтилэтил и диэтилсиланхлоридов α-хлориды в значительном количестве удается выделить как не вступившие в реакцию. Стабилизирующий эффект хлорсилильных групп в данном случае аналогичен эффекту трифторметильной группы, проявляющемуся при дегидрохлорировании 1,1,1-трифтор-2-хлорпропана ($[F_3CCH(Cl)CH_3]$) и 1,1,1-три-фтор-3-хлорпропана ($F_3CCH_2CH_2Cl$) [13].

* Примерно то же имеет место и в реакции α- и β-хлоралкилсиланхлоридов с кремнием в условиях прямого синтеза [8].

Таким образом, отмеченное нами ранее сходство в ориентирующих эффектах групп $SiCl_3$ и CF_3 при хлорировании [14] проявляется также в сходном стабилизирующем эффекте при дегидрохлорировании, алкилировании и других реакциях α- и β-хлоралкилсиланхлоридов.

Восстановление полученных таким образом винилалкилсиланхлоридов, а также фенилэтилтрихлорсиланов и некоторых диалкилхлорсиланов при

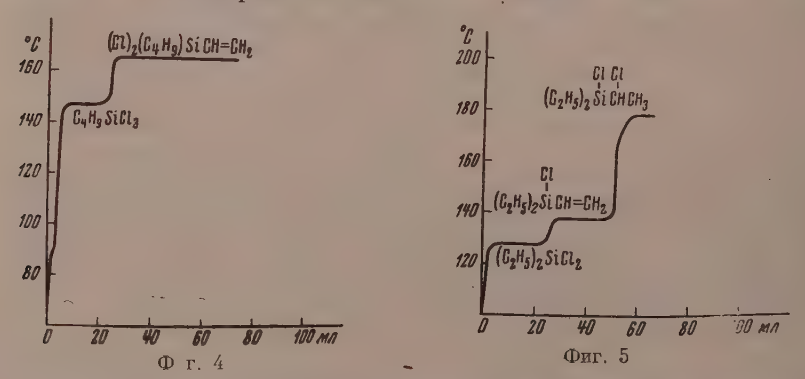


Фиг. 2

Фиг. 3

помощи гидрида лития протекало легко. Интересно отметить, что в диоксане восстановление, как правило, протекает легче, чем в дибутиловом или диизоамиловом эфире, несмотря на более низкую температуру реакционной среды. Физические свойства всех полученных нами соединений представлены в табл. 1.

В заключение остановимся на особенностях спектров комбинационного рассеяния света некоторых из полученных гидридсиланов. В работе [15], а также [16] были приведены физические спектроскопические данные



Ф г. 4

Фиг. 5

«барьерного» характера атома кремния, проявляющиеся в уменьшении или даже исключении взаимодействия колебательных координат в радикалах у кремния через этот атом. Одним из проявлений этого свойства является наблюдаемое в работах [17, 18] совпадение симметричных и антисимметричных частот колебаний Si — H в группах R_2SiH_2 и $RSiH_3$. В спектрах комбинационного рассеяния и в инфракрасных спектрах всегда наблюдается одна широкая линия (полоса) сложной структуры, когда R — алкильный радикал. Так как тетраэдричность углов H — Si — H не вызывает сомнений, это может наблюдаться только при равенстве нулю коэффицента

взаимодействия смежных связей Si — H [19]. Рассмотрим опытное значение частот валентных колебаний ν(Si — H) и деформационных δ (H — Si — H) в спектрах комбинационного рассеяния, полученных нами сплавов (I) — (IX) и по литературным данным [17, 20]. Соответствующие величины приводятся в табл. 2. В столбце 1 табл. 2 приводятся частоты SiH_4 [21].

Средние значения частот каждой группы для валентных колебаний последовательно возрастают от 2120±5 в $\geq$Si — H до 2135±5 в $>SiH_2$,

Таблица 1

№ по пор.	Формула соединения	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено
1	$CH_2=CHSiH_2(C_2H_5)$	47 (742)	1,4030	0,6940	30,30	30,33
2	$CH_2=CHSiH(C_2H_5)_2$	100—100,5 (748)	1,4210	0,7384	39,23	39,33
3	$CH_2=CHSiH_2(C_4H_9)$	103 (753)	1,4189	0,7329	39,35	39,47
4	$C_6H_5—CH(CH_3)SiH_3$	163,8 (743)	1,5130	0,8831	46,32	46,19
5	$C_6H_5—CH_2CH_2SiH_3$	171,5 (743)	1,5109	0,8824	46,21	46,19
6	i-$C_4H_9SiH_2(CH_3)$	73,3 (749)	1,3976	0,6941	35,51	35,43
7	i-$C_4H_9SiH_2(C_2H_5)$	103,7 (748)	1,4100	0,7166	40,19	40,06
8	(i-C_4H_9)$(CH_3)SiHCl$	112,5 (757)	1,4170	0,8642	39,77	39,43
9	(i-C_4H_9)$(C_2H_5)SiHCl$	140 (743)	1,4281	0,8844	43,85	44,06
10	$(C_4H_9)(Cl)_2SiCH=CH_2$	165,5 (750)	1,4481	1,0320	47,52	47,59
11	$(C_4H_9)(Cl)_2SiCH_2CH_2Cl$	80—81 (6)	1,4649	1,1496	52,82	52,90
12	$C_6H_5Si(Cl)_2CH_2CH_2Cl$	116,5 (6)	1,5445	1,2771	59,09	58,71

2155±5 в — SiH_3 и 2180 $см^{-1}$ в SiH_4*, а величина деформационного колебания остается постоянной ~950 $см^{-1}$ во всех группах (в SiH_4 среднее значение между симметричной и трижды вырожденной частотами равно 948 $см^{-1}$). Учитывая малое взаимодействие связей Si — H и значительную величину массы атома кремния против H, мы оценили силовые постоянные связей Si — H из обычной формулы

$$\nu^2 = \frac{f}{M}, \text{ где } \frac{1}{M} = \left(\frac{1}{m_{Si}} + \frac{1}{m_H}\right),$$

где M — приведенная масса; ν — частота; f — силовая постоянная Si — H. Принимая величину $f_{Si—H}$, в группе $\geq$Si — H за единицу, можно получить пропорцию — 1 : 1,015 : 1,03 : 1,06, по которой изменяется эта величина. Полученные цифровые значения изменяются по определенной закономерности — геометрической прогрессии, начиная со второго члена. Постоянное значение деформационной частоты позволяет утверждать, что квазиупругие силы, препятствующие изменению угла H — Si — H, не зависят от числа связей Si — H. Интересно, что аналогичный вывод для угла HCH для групп CH_3 и CH_4 был получен ранее (т. 1, стр. 370, [19]).

Полученные результаты по силовым постоянным $f_{Si—H}$ позволяют думать (учитывая близость строения электронных оболочек атомов Si и C) о существовании аналогичной зависимости для связей C — H в алканах. Подтверждением этого может служить результат, полученный в работе [18] для силовой постоянной $f_{C—H}$ связи C — H в группах CH_4 и CH_3, а именно, равный соответственно 8,34 и 8,08·10^{-6} $см^2$. Вторая постоянная меньше первой в 0,97 раза, в силанах аналогичное отношение равно 0,975. Дальнейшее рассмотрение этого вопроса связано со знанием положения частот групп CH_3, CH_2 и CH, что представляется пока затруднительным.

* К тому же выводу пришел также в недавно опубликованной работе Батуев [26].

Таблица 2

	SiH_4	$-SiH_3$						$>SiH_2$					$>-SiH$			
	SiH_4	(IV)	(V)	(VI)	(X)	(XI)	(XII)	(II)	(III)	(VI)	(VII)	(XIII)	(I)	(VIII)	(IX)	(XIV)
ν(Si—H)	2175 (к. р.) 2183 (ик. с.)	2150	2152	2155	2161	2157	2152	2136	2135	2133	2140	2127	2115	2120	2125	2118
δ (H—Si—H)	987 (к. р.) 910 (ик. с.)	941	946	954	948	943	946	942	954	954	956	949				
Ср. част. ν(Si—H)	~2180 *см*$^{-1}$	2155±5						2135±5					2120±5			

$(C_2H_5)_2HSiCH=CH_2$ (I)

$(C_2H_5)H_2SiCH=CH_2$ (II)

i-$C_4H_9SiH_2(CH_3)$ (III)

$C_6H_5-CH(CH_3)-SiCH_3$ (IV)

$C_6H_5CH_2CH_2SiH_3$ (V)

$(CH_3)H_2SiCH_2SiH_3$ (VI)

$CH_3SiH_2CH_2-SiH_2-CH_2SiH_2CH_3$ (VII)

$(C_3H_5)_2HSi(i\text{-}C_4H_9)$ (VIII)

$(C_3H_5)_2HSiCH_3$ (IX)

$H_3SiCH_2SiH_3$ (X)

$H_3SiCH_2CH_2SiH_3$ (XI)

$C_6H_{13}SiH_3$ (XII)

$(C_3H_7)_2SiH_2$ (XIII)

$(CH_3)_3SiH$ (XIV)

Мы также хотели остановиться на характеристике некоторых частот в полученных спектрах (I — V). Соединения (I) и (II) содержат винильную группу, характеристические частоты которой 1272, 1406, 1595, 3054 *см*$^{-1}$ соответствуют найденным раньше [22]. Можно отметить частоты группы C_2H_5 у атома Si — 975, 1020, 1236, 1465 *см*$^{-1}$[23]. Соединения (IV) и (V) содержат монозамещенное ароматическое кольцо, в их спектрах наблюдаются обычные частоты этого комплекса 620, 1002, 1031, 1205, 1600, 3030, 3051, 3065 *см*$^{-1}$. Существенной разницы в положениях этих частот у (I) и (V) не найдено. Одним из различий, которое мы могли наблюдать, является большее отношение интенсивностей линий 1600 *см*$^{-1}$ к 1000 *см*$^{-1}$: у (IV)— 0,55, у (V) — 0,35. Интенсивность измерялась фотометрически в максимуме линий. Отношение 0.35 у (V) близко отношению, обычно наблюдаемому в монозамещенных ароматических соединениях, например, по данным Шорыгина [24], у толуола 0,35. Повышение отношения наблюдалось в цитированной работе в случае сопряжения кратных связей кольца со связями C = C и составляло приблизительно 1,3—2,4. В нашем случае у (IV) мы, вероятно, встречаемся с явлением внутримолекулярного взаимодействия, наблюдаемым и раньше в работе [16] для алкенилсиланов.

$(C_2H_5)_2HSiCH{=}CH_2$(I). ν в *см*$^{-1}$: 174 (3). 313 (4ш). 342 (0). 512 (1). 595 (10), 690 (2ш). 715 (2ш). 822 (5ш). 975 (4). 1022 (4). 1107 (2), 1179 (0). 1236 (5). 1274 (5), 1406 (6). 1420 (4) 1465 (5). 1595 (5р), 2115 (8ш), 2879 (7р). 2895 (7р), 2918 (7р). 2942 (3), 2968 (4). 2975 (7р), 3054 (5).

$(C_2H_5)H_2SiCH{=}CH_2$ (II). ν в *см*$^{-1}$: 169 (2). 313 (5ш). 585 (2). 620 (5ш), 674 (4), 712(2). 764 (3ш). 845 (2). 942 (5ш). 973 (2). 1022 (3ш). 1108 (1). 1235 (3). 1270 (5), 1406 (6), 1420 (1). 1462 (3). 1595 (5р), 2136 (10ш), 2877 (5р), 2899 (5р). 2916 (1), 2961 (1), 2978 (7), 3054(3).

i-$C_4H_9SiH_2(CH_3)$ (III). ν в *см*$^{-1}$: 170 (2), 240 (3). 350 (4), 425 (3). 600 (2ш), 636 (2), 655 (5). 690 (4). 700 (4). 765 (3ш). 808 (3). 832 (3). 954 (5ш), 1050 (2ш). 1092 (2). 1219 (4), 1260 (2), 1332 (3ш). 1420 (1). 1450 (4). 1464 (4). 2135 (10ш), 2872 (10), 2909 (10). 2934 (2), 2964 (10).

C_6H_5—$CH(CH_3)SiH_3$ (IV), ν в *см*$^{-1}$: 170 (2), 410 (3ш), 485 (2). 622 (5), 650 (2). 701 (3ш), 771 (2). 792 (3). 941 (4). 964 (2), 1002 (10), 1033 (4), 1116 (2). 1160 (4). 1182 (3). 1202 (5), 1460 (2дв). 1601 (6р). 2150 (10ш). 2873 (4), 2883 (2). 2930 (3) 2960 (4), 3030 (2), 3051 (6), 3063 (6).

C_6H_5—$CH_2CH_2SiH_3$ (V), ν в *см*$^{-1}$: 167 (3). 200 (4ш). 277 (2), 485 (3ш), 562 (2), 616 (5дв), 648 (0). 697 (2ш). 732 (2). 758 (3). 824 (4р). 946 (5ш). 1002 (10). 1031 (5), 1159 (3). 1182 (3). 1206 (5). 1325 (2). 1410 (3). 1452 (2ш), 1584 (2). 1600 (4р), 2152 (10ш), 2853 (3ш), 2895 (5). 2918 (3ш), 3035 (4), 3050 (8), 3065 (6).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

β-Хлорэтилбутилдихлорсилан. C_4H_9MgBr, полученный из 137 *г* бромистого бутила и 24 *г* Mg в 300 *мл* абсолютного эфира, приливался по каплям при перемешивании к 198 *г* $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$, разбавленному 100 *мл* эфира. Выпавший осадок отфильтровывался, эфир отгонялся, а остаток подвергался разгонке под вакуумом. Получено 103 *г* $C_4H_9Si(Cl)_2CH_2CH_2Cl$ с т. кип. 80—81° (6 *мм*); d_4^{20} 1,1496; n_D^{20} 1,4649; найдено *MR* 52,82; вычислено *MR* 52,90. Выход 47% от теорет.

Найдено %: C 32,98; 33,03; H 6,02; 6,03; Cl 48,33; 48,67; Si 12,33; 12,91
$C_6H_{13}SiCl_3$. Вычислено %: C 32,81; H 5,97; Cl 48,44; Si 12,78

β-Хлорэтилфенилдихлорсилан. C_6H_5MgBr, полученный из 158 *г* бромбензола и 23,5 *г* Mg в 300 *мл* абсолютного эфира, приливался по каплям к 198 *г* $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$ в 100 *мл* эфира. Реакционная смесь была оставлена на ночь. Осадок отфильтровывался, эфир отгонялся, а остаток подвергал-

ся разгонке под вакуумом. Получено 111 *г* $C_6H_5Si(Cl)_2CH_2CH_2Cl$ с т. кип. 116,5° (6 *мм*); d_4^{20} 1,2771; n_D^{20} 1,5445; найдено *MR* 59,09; вычислено *MR* 58,71.

Винилтрихлорсилан*. 66 *г* β-хлорэтилтрихлорсилана дегидрохлорировались при помощи 45 *г* хинолина. После разгонки продуктов реакции на колонке (фиг. 1) получено 25 *г* винилтрихлорсилана с т. кип. 90,5° (752 *мм*); d_4^{20} 1,2335; n_D^{20} 1,4349; найдено *MR* 33,08; вычислено *MR* 32,89. Выход 46,4 % от теорет.

1,2-Бис-(трихлорсилил)этилен. 240 *г* $Cl_3SiCH(Cl)CH_2SiCl_3$, полученного хлорированием $Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_3$ в приборе, описанном ранее [25] с выходом 96%, дегидрохлорировались 150 *г* хинолина. После разгонки на колонке в 35 теоретических тарелок (фиг. 2) получено 98 *г* $Cl_3SiCH=CHSiCl_3$ с т. кип. 193,5° (752 *мм*). Выход 46% от теорет. Помимо этого удалось выделить и 15 *г* $SiCl_4$ — продукта β-распада.

Винилбутилдихлорсилан. 131 *г* β-хлорэтилбутилдихлорсилана смешивались с 90 *г* хинолина. Смесь нагревалась в течение 3 *ч* в кубе ректификационной колонки, после чего продукт дегидрохлорирования отгонялся от хинолина и повторно перегонялся на колонке в 35 теоретических тарелок (фиг. 4). Получено 51 *г* $CH_2=CHSi(Cl)_2C_4H_9$ с т. кип. 165,5° (750 *мм*); d_4^{20} 1,0320; n_D^{20} 1,4481; найдено *MR* 47,52; вычислено *MR* 47,59

Найдено %: C 39,47; 39,54; H 6,54; 6,77 Cl 38,96; 38,51; Si 15,14; 15,23
$C_6H_{12}SiCl_2$. Вычислено %: C 39,35; H 6,61; Cl 38,72; Si 15,32

Выход 46,8%. Помимо $C_4H_9(Cl)_2SiCH=CH_2$ Получено 17,5 *г* $C_4H_9SiCl_3$ с т. кип. 147,5° (751 *мм*).

Винилэтилдихлорсилан. Для дегидрохлорирования было взято 184 *г* смеси α- и β-хлорэтилэтилдихлорсиланов, полученной хлорированием диэтилдихлорсилана [4] и 120 *г* хинолина. Реакция проводилась в условиях, аналогичных описанным выше. После разгонки на колонке в 35 теоретических тарелок (фиг. 5) получено 60 *г* винилэтилдихлорсилана (40% от теорет.) с т. кип. 122° (744 *мм*). Продукта β-распада—этилтрихлорсилана было выделено 32 *г*, т. кип. 97,7° (741 *мм*). Помимо этого было получено 18 *мл* не вступившего в реакцию α-хлорэтилдихлорсилана с т. кип. 161,5° (744 *мм*).

Винилдиэтилхлорсилан. В реакцию было взято 85 *г* смеси α- и β-хлорэтилдиэтилхлорсиланов, полученной хлорированием триэтилхлорсилана [4]; после разгонки продуктов дегидрохлорирования на колонке в 35 теоретических тарелок (фиг. 3). Получено 22 *г* (32% от теорет.) винилдиэтилхлорсилана с т. кип. 138° (736 *мм*). Продукт β-распада—диэтилдихлорсилан выделен в количестве 27 *г*, т. кип. 127° (733 *мм*.). Помимо этого было выделено 8 *мл* не вступившего в реакцию α-хлорэтилдиэтилхлорсилана с т. кип. 178° (736 *мм*).

Метилизобутилхлорсилан. Гриньяров реагент, полученный из 184 *г* йодистого изобутила и 24 *г* Mg в 300 *мл* абсолютного эфира, был прибавлен по каплям при перемешивании к 115 *г* метилдихлорсилана в 125 *мл* эфира. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение 4 *ч*. Осадок отфильтровывался, эфир отгонялся, остаток перегонялся на колонке в 35 теоретических тарелок. Получено 43 *г* метилизобутилхлорсилана с т. кип. 112,5 ° (737 *мм*); d_4^{20} 0,8642; n_D^{20} 1,4170; найдено *MR* 39,77; вычислено *MR* 39,43. Выход 31,6% от теорет.

Найдено %: C 43,81; 44,02; H 9,87; 9.75; Cl 23,99; 23,93; Si 20,74; 20,65
$C_5H_{13}SiCl$. Вычислено %: C 43,94; H 9,59; Cl 25,94; Si 20,53

Этилизобутилхлорсилан. i-C_4H_9MgJ, приготовленный из 184 *г* иодистого изобутила и 24 *г* Mg в 300 *мл* эфира, приливался по каплям при перемешивании к 129 *г* этилдихлорсилана в 125 *мл* эфира. На колонке в 35 теоретических тарелок из реакционной смеси после отделения осадка

* Дегидрохлорирование β-хлорэтилтрихлорсилана проводилось А. Д. Снеговой.

и отгонки эфира было выделено 44 *г* этилизобутилхлорсилана с т. кип. 140° (743 *мм*); d_4^{20} 0,8844; n_D^{20} 1,4281; найдено *MR* 43,85; вычислено *MR* 44,06. Выход 23,9 % от теорет.

Найдено %: C 47,55; 47,52; H 10,04; 9,95; Cl 23,50; 23,32; Si 18,39; 18,09
$C_6H_{15}SiCl$. Вычислено %: C 47,82; H 10,03; Cl 23,53; Si 18,62

Винилэтилсилан. Получен восстановлением 62 *г* винилэтилдихлорсилана 24 *г* LiH в 80 *мл* изоамилового эфира в условиях, описанных ранее [1]. После перегонки продуктов реакции на колонке в 35 теоретических тарелок получено 17 *г* винилэтилсилана с т. кип. 47° (742 *мм*); d_4^{20} 0,6940; n_D^{20} 1,4030; найдено *MR* 30,30; вычислено *MR* 30,33. Выход 38,8% от теорет.

Найдено %: C 55,51; H 12,21; Si 32,18
$C_4H_{10}Si$. Вычислено %: C 55,74; H 11,70; Si 32,56

Винилдиэтилсилан. В условиях предыдущего опыта из 22 *г* винилдиэтилхлорсилана и 4 *г* LiH в 20 *мл* изоамилового эфира после разгонки на колонке в 35 теоретических тарелок получено 3,3 *г* винилдиэтилсилана с т. кип. 100—100,5° (748 *мм*); d_4^{20} 0,7384; n_D^{20} 1,4210; найдено *MR* 39,23; вычислено *MR* 39,33. Выход 20% от теорет.

Найдено %: C 63,24; 63,34; H 12,34; 12,45; Si 24,59; 24,56
$C_6H_{14}Si$. Вычислено %: C 63,08; H 12,36; Si 24,56

Винилбутилсилан. В условиях, описанных выше, из 57 *г* винилбутилдихлорсилана и 15 *г* LiH в 70 *мл* изоамилового эфира после перегонки продуктов реакции на колонке в 35 теоретических тарелок получено 1,1 *г* винилбутилсилана с т. кип. 103° (753 *мм*); d_4^{20} 0,7329; n_D^{20} 1,4189; найдено *MR* 39,35; вычислено *MR* 39,47

Найдено %: C 63,86; 63,65; H 12,80; 12,95; Si 22,67; 22,51
$C_6H_{14}Si$. Вычислено %: C 63,08; H 12,36; Si 24,56;

Метилизобутилсилан. Восстановление 47 *г* метилизобутилхлорсилана 25 *г* LiH в 70 *мл* изоамилового эфира проводилось в металлическом реакторе, снабженном мешалкой, капельной воронкой и ректификационной колонкой. Восстановленный продукт отгонялся непрерывно через колонку. После повторной разгонки было получено 14 *г* метилизобутилсилана с т. кип. 73,3° (749 *мм*), d_4^{20} 0,6941; n_D^{20} 1,3976; найдено *MR* 35,51; вычислено *MR* 35,43. Выход 40% от теорет.

Найдено %: C 59,01; 58,84; H 13,69; 13,84; Si 27,40; 27,20
$C_5H_{14}Si$. Вычислено %: C 58,74; H 13,81; Si 27,45

Этилизобутилсилан. В условиях предыдущего опыта из 45 *г* этилизобутилхлорсилана, 7,2 *г* LiH получено 6,5 *г* этилизобутилсилана с т. кип. 103,7° (748 *мм*); d_4^{20} 0,7166; n_D^{20} 1,4100; найдено *MR* 40,19; вычислено *MR* 40,06; выход 18,7% от теорет.

Найдено %: C 61,84; 61,80; H 13,78; 13,77; Si 24,18; 24,25
$C_6H_{16}Si$. Вычислено %: C 61,99; H 13,87; Si 24,14

α- и β-фенилэтилсиланы. Восстановлению 30 *г* LiH в 150 *мл* диоксана в условиях двух предыдущих опытов подвергались 100 *г* смеси α- и β-фенилэтилтрихлорсиланов, полученной в описанных ранее условиях [5,6]. После двух разгонок на колонке в 35 теоретических тарелок получено: Фракция I, 5,7 *г* α-фенилэтилсилана с т. кип. 163, 8° (743 *мм*); d_4^{20} 0,8831; n_D^{20} 1,5130; найдено *MR* 46,32; вычислено *MR* 46,19

Найдено %: C 69,99; 70,19; H 9,05;
$C_8H_{12}Si$. Вычислено %: C 70,59; H 8,82; Si 20 5)

Фракция II, 9,3 *г*, β-фенилэтилсилана с т. кип. 171,5° (743 *мм*), d_4^{20} 0,8824; n_D^{20} 1,5109; найдено *MR* 46,21; вычислено *MR* 46,19

Найдено %: C 70,45; 70,43; H 8,97; 8,80; Si 20,29; 20,11
$C_8H_{12}Si$. Вычислено %: C 70,59; H 8,82; Si 20,59

ВЫВОДЫ

1. Восстановлением винил-, фенил- и алкилсиланхлоридов при помощи гидрида лития получен ряд винил-, фенил- и алкилсиланов.

2. Из спектров комбинационного рассеяния соединений ряда $HSiR_3$, H_2SiR_2 и H_3SiR (R — алифатический) следует, что квазиупругая постоянная связи Si — H понижается по мере уменьшения числа атомов водорода у кремния.

3. Изучено дегидрохлорирование ряда β-хлорэтилалкилсилан и дисиланхлоридов и показана связь реакций β-распада и дегидрохлорирования, имеющих место при этом.

4. Установлено стабилизирующее влияние хлорсилильных групп при дегидрохлорировании, приводящее при накоплении атомов хлора у кремния к уменьшению выхода продуктов β-распада и увеличению выхода продуктов реакции дегидрохлорирования, а также к уменьшению реакционной способности α-хлоридов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
11.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров и В. А. Пономаренко, ДАН 90, № 3, 387 (1953).
2. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко и В. И. Бойков, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 504.
3. В. А. Пономаренко и В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 497.
4. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Л. Л. Мхитарян и А. Д. Снегова, ДАН 100, № 6, 1107 (1955).
5. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко и Е. А. Чернышев, ДАН 97, № 4, 687 (1954).
6. G. H. Wagner, D. L. Bailey, A. N. Pines, M. L. Dunham, D. B. Mc-Intire, Ind. Eng. Chem. 45, № 2, 367 (1953); А. Д. Петров, Е. А. Чернышев и М. Е. Долгая, ЖОХ 25, 2469 (1955).
7. D. L. Bailey, A. N. Pines, Ind. Eng. Chem. 46, № 11, 2363 (1954).
8. С. И. Садых-Заде, Е. А. Чернышев и В. Ф. Миронов, ДАН 105, № 3, 496 (1955).
9. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, ОХН 1952, 635.
10. F. C. Boye, H. W. Post, J. Org. Chem. 17, 1389 (1952); 17, 1386 (1952).
11. L. H. Sommer, G. M. Goldberg, E. Dorfman, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 68, 1083 (1946).
12. C. L. Agre, W. Hilling, J. Am. Chem. Soc. 74, 3895 (1952).
13. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1951, 2495.
14. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и В. У. Рошаль, ЖОХ 26, 1229 (1956).
15. Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, серия физ., № 6, 702 (1954).
16. А. Д. Петров, Ю. П. Егоров, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин и А. А. Бугоркова, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 50.
17. М. И. Батуев, В. А. Пономаренко, А. Д. Матвеева и А. Д. Петров, ДАН 95, 805 (1954).
18. H. Westermann, Acta Chem. Scand., № 6, 947 (1955).
19. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. I и II, ГИТТЛ, 1949.
20. В. А. Колесова, Э. В. Кухарская и Д. Н. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 294.
21. M. Hemptinne, J. Wonters, Bull. Acad. Belg. 20, 114 (1934).
22. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. Г. Глуховцев, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 461.
23. H. Murata, R. Okawara, T. Watase, J. Chem. Phys. 18, 1308 (1950).
24. А. Х. Халилов и П. П. Шорыгин, ЖФХ 27, № 3, 330 (1953).
25. В. А. Пономаренко и В. Ф. Миронов, ДАН 94, № 3, 485 (1954).
26 М. И. Батуев, А. Д. Петров, В. А. Пономаренко и А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1243.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 3

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и Х. И. КОНДРАТЬЕВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 7. СИНТЕЗ ДИМЕТИЛ-α-НАФТИЛ-, МЕТИЛ-α-ДИНАФТИЛ-, ЭТИЛ-α-ДИНАФТИЛ-, α-ТРИНАФТИЛСИЛАНОЛОВ

Для развития химии виниловых эфиров имеет значение исследование их взаимодействия с силанолами [1—3]. В литературе описано довольно много силанолов жирного, жирноароматического и ароматического рядов общего строения AlK_{3-n} SiOH, где $n = 0,1,2,3$, алкил-CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}, $CH_2 = CH$; $CH \equiv C$ и др.; арил-C_6H_5, $C_6H_5CH_2$ и другие, содержащие в составе C_6H_5, но не содержащие нафтил-радикала.

Настоящее сообщение является продолжением наших работ по синтезу и превращению силанолов и силандиолов жирноароматического ряда [3,4] и посвящается описанию силанолов с нафтильными радикалами. В данном исследовании описаны: диметил-α-нафтил- (I), метил-α-динафтилсиланол (II), этил-α-динафтилсиланол (III) и α-тринафтилсиланол (IV), имеющие следующее строение

$$C_{10}H_7-Si(CH_3)_2-OH \quad (I) \qquad (C_{10}H_7)_2Si(CH_3)OH \quad (II)$$

$$(C_{10}H_7)_2Si(C_2H_5)OH \quad (III) \qquad (C_{10}H_7)_3SiOH \quad (IV)$$

Исходными веществами для получения соединений (I) — (IV) являлись соответствующие галоидсиланы: диметил-α-нафтилхлорсилан (V), метил-α-динафтилхлорсилан (VI), этил-α-динафтилхлорсилан (VII) и α-тринафтилхлорсилан (VIII)

$$C_{10}H_7-Si(CH_3)_2-Cl \quad (V) \qquad (C_{10}H_7)_2Si(CH_3)Cl \quad (VI)$$

(VII) (VIII)

Получение галоидсиланов осуществлялось двумя способами: а) через магнийорганические и б) через литийорганические соединения. Хлориды получались: (V) лишь по первому способу [5], (VI) — по первому и второму [4], (VII) и (VIII) — только по второму способу [4].

Синтез хлоридов (V) и (VI) через магнийорганические соединения протекает по схеме;

$$C_{10}H_7MgBr + (CH_3)_2SiCl_2 \rightarrow C_{10}H_7-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-Cl + MgBrCl \quad \text{а)} \quad (V)$$

$$2C_{10}H_7MgBr + (CH_3)_2SiCl_2 \rightarrow (C_{10}H_7)_2Si(CH_3)_2 + 2MgBrCl \quad \text{б)} \quad (IX) \qquad (1)$$

$$2C_{10}H_7MgBr + CH_3SiCl_3 \rightarrow (C_{10}H_7)_2\underset{CH_3}{SiCl} + 2MgBrCl \quad (VI) \qquad (2)$$

При этом при получении соединения (V) наряду с целевым продуктом получают побочный — (IX), который в литературе не описан.

Получение (VI), (VII) и (VIII) соединений взаимодействием соответствующих галоидсиланов с нафтиллитием происходит по схеме:

$$2C_{10}H_7Li + CH_3SiCl_3 \rightarrow CH_3-\underset{Cl}{Si}-(C_{10}H_7)_2 + 2LiCl \quad (VI)$$

$$2C_{10}H_7Li + C_2H_5SiCl_3 \rightarrow C_2H_5\underset{Cl}{Si}-(C_{10}H_7)_2 + 2LiCl \quad (VII)$$

$$nC_{10}H_7Li + SiCl_4 \rightarrow C_{10}H_7SiCl_3 + LiCl \quad (X)$$
$$\searrow (C_{10}H_7)_2SiCl_2 + 2LiCl \quad (XI)$$
$$\searrow (C_{10}H_7)_3SiCl + 3LiCl \quad (VIII)$$

Для синтеза целевых продуктов данного исследования были необходимы соединения общего строения $R_{3-n}\underset{C_{10}H_7}{SiCl}$, где $R = CH_3$, C_2H_5, $n = 1,2,3$. Побочные продукты (IX) и (XI) были выделены и охарактеризованы. Переход от галоидсиланов к соответствующим силанолам может быть проведен несколькими способами:

$$R_3SiCl + H_2O + (\text{щелочь}) \rightarrow R_3SiOH + HCl\ (MCl), \quad [6] \qquad (1)$$

где R — алкил, арил; M — метил

$$2R_3SiCl + 3NH_3 \rightarrow R_3SiNHSiR_3 + 2NH_4Cl \quad \text{а)}$$
$$R_3SiNHSiR_3 + 2H_2O + HCl \rightarrow 2R_3SiOH + NH_4Cl \quad \text{б)} \quad [7-10] \qquad (2)$$

$$\left.\begin{array}{ll} 2R_3SiCl + H_2O \rightarrow R_3SiOSiR_3 + 2HCl & а) \\ R_3SiOSiR_3 + 3KOH \rightarrow 2R_3SiOK + KOH \cdot H_2O & б) \end{array}\right\} [11] \quad (3)$$

$$R_3SiOK + H_2O + CH_3COOH \rightarrow R_3SiOH + CH_3COOK \quad в) \quad [12]$$

Первый наиболее простой способ не пригоден для получения многих силанолов из-за образования продуктов их конденсации (дисилоксанов). Так, например, по этому способу не могли быть получены: $(CH_3)_3SiOH$ [7,8]; $(CH_3)_2C_2H_5SiOH$ [9,10]; $CH_3(C_2H_5)_2SiOH$ [9,10]; $(CH_3)_2C_6H_5SiOH$ [3,12]; они были приготовлены по второму способу через синтез соответствующих дисилиламинов. Описываемые нами силанолы (I), (II), (III) и (IV) были получены в отличие от указанных выше прямым гидролизом соответствующих галоидсиланов в среде эфира. Факт получения нафтилсодержащих силанолов этим способом указывает на значительную их стойкость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение диметил-α-нафтилхлорсилана и диметил-α-динафтилсилана. Синтез диметилнафтилхлорсилана проведен в две стадии. В первой стадии по реакции Гриньяра из 52 *г* магния, 670 *мл* эфира, 316 *г* бромнафталина по обычной методике (в колбе, снабженной обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и механической мешалкой при пропускании сухого азота) получен магнийбромнафталин.

Таблица 1

№ фракции	Т. кип. в °С) (при 3—4 *мм*)	Количество в *г*	Примечание
I	123—128	77,1	По отгонке эфира перед фракцией I отогнано 18 *г* нафталина
II	128—135	50,8	Жидкость
III	145—210	3,6	Смесь жидкости с кристаллами
IV	210—215	23,9	Кристаллы
Остаток		4	Твердая смола

Во второй стадии к полученному реактиву Гриньяра при слабом кипении эфира добавлен из капельной воронки в течение 2 *ч* раствор, состоявший из 200 *мл* абсолютного эфира и 240 *г* диметилдихлорсилана. По окончании прибавления смеси перемешивание продолжалось ~3 *ч*. По охлаждении осадок отделен, а фильтрат разогнан под вакуумом на фракции (табл. 1).

Таблица 2

№ фракции	Т. кип. в °С (при 2,5—3 *мм*)	Количество в *г*	d_4^{20}	n_D^{20}
I	121—123	37,3	1,1906	1,5957
II	123—124*	76,1	1,1910	1,5960
III	124—127*	12,95	1,1913	1,5964
IV	127—135*	0,53		

* Имеется примесь $(CH_3)_2C_{10}H_7SiBr$.

Продукты фракций I и II представляли собой смесь диметил-α-нафтилхлорсилана и диметил-α-нафтилбромсилана. Эти продукты подвергались повторной разгонке. В результате выделены следующие фракции (табл. 2).

Анализ фракции I

Найдено %: C 65,00; 64,96; H 5,82; 5,88; Si 12,67; 12,52; Cl 17,41; 17,13

$(CH_3)_2SiClC_{10}H_7$. Вычислено %: C 65,31; H 5,94; Si 12,72; Cl 16,10

Анализ фракции II

Найдено %: C 62,76; 62,82; H 5,72; 5,72; Si 11,89; 12; Cl 19,21; 19,05
$(CH_3)_2SiClC_{10}H_7$. Вычислено %: C 65,31; H 5,94; Si 12,72; Cl 16,10
$(CH_3)_2SiBrC_{10}H_7$. Вычислено %: C 54,37; H 4,94; Si 10,58; Br 30,14

Из приведенных данных следует, что только фракция I с т. кип. 121—123° (2,5—3 *мм*) чистая и отвечает составу диметил α-нафтилхлорсилану, а фракции с т. кип. 123—124° (2,5—3 *мм*) и 127—135° (2,5—3 *мм*) представляют собой смесь диметил-α-нафтилхлорсилана и диметил-α-нафтилбромсилана.

Фракция с т. кип. 145—210° (3—4 *мм*) в количестве 3,6 *г* представляла собой смесь диметил-α-нафтилхлорсилана, диметил-α-нафтилбромсилана и диметилдинафтилсилана.

Продукт фракции с т. кип. 210—215° (3—4 *мм*) был дважды перекристаллизован из горячего гептана и имел следующие константы: т. пл. 131°; найдено *M* 309,5; 317,6; вычислено *M* 312,44

Найдено %: C 84,91; 84,90; H 6,57; 6,57; Si 9,08; 8,98
$(CH_3)_2Si(C_{10}H_7)_2$. Вычислено %: C 84,65; H 6,46; Si 8,99

Из приведенных данных следует, что полученное вещество отвечает составу диаметил-α-динафтилсилана. Диметил-α-динафтилсилан — кристаллический продукт, растворяется в бензоле, горячем гептане, не растворяется в воде, плохо растворяется при обыкновенной температуре в низших углеводородах (изопентане, гептане).

Получение диметил-α-нафтилсиланола. В колбу с мешалкой помещено 30 *мл* серного эфира, 15 *мл* воды; навеску 1,52 *г* диметил-α-нафтилхлорсилана и титровали 0,5 *N* раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина. Эфирный слой отделен, отогнан эфир в вакууме и полученный кристаллический остаток дважды перекристаллизован из гептана. Выделено 0,92 *г* вещества с т. пл. 82—82,5°; выход 66%; найдено *M* 192,3; 201,4; вычислено для $C_{12}H_{14}OSi$ *M* 202,29.

Найдено %: C 71,36; 71,43; H 6,95; 6,83; Si 13,90; 13,91
$(CH_3)_2C_{10}H_7SiOH$. Вычислено %: C 71,24; H 6,97; Si 13,87

Полученные данные отвечают составу диметил-α-нафтилсиланола. Диметил-α-нафтилсиланол кристаллизуется из гептана в виде призм, плохо растворяется в воде, хорошо — в серном эфире.

Получение метил-α-динафтилсиланола. а) Синтез метил-α-динафтилхлорсилана. Метил-α-динафтилхлорсилан получен из магнийбромнафталина и метилтрихлорсилана с выходом 25—30% или из литийнафтила и метилтрихлорсилана с выходом до 23% [14]; т. пл. 130—132°. Кроме того, при этом образуется метил-α-нафтилдихлорсилан. В первом случае с выходом 30—40%, во втором — 40—45%.

б) Гидролиз метил-α-динафтилхлорсилана. В колбу с мешалкой было помещено 20 *мл* воды, 50 *мл* серного эфира, 4,17 *г* метил-α-динафтилхлорсилана и при постоянном перемешивании добавлялось 0,1 *N* NaOH, пока не появлялась устойчивая окраска в присутствии индикатора (фенолфталеина). Затем водный слой отделен и промыт эфиром. Эфирные вытяжки объединены и промыты водой. Эфир и следы влаги отогнаны в вакууме (вначале с водоструйным, а затем с масляным насосом). Полученный остаток (3,38 *г*) дважды перекристаллизован из гептана и выделено вещество с т. пл. 113—114°; найдено *M* 309,8; 317,6; вычислено *M* 314,41

Найдено %: C 80,72; 80,73; H 6,03; 6,20; Si 8,65; 8,28; O 4,60; 4,82
$CH_3(C_{10}H_7)_2SiOH$. Вычислено %: C 80,21; H 5,77; Si 8,92; O 5,08

Исходя из метода получения синтезированного продукта и данных анализов, следует, что выделенное вещество представляет собой метил-α-динафтилсиланол — кристаллы, хорошо растворимые в бензоле, заметно в горячем гептане, плохо на холоду в низших алифатических углеводородах и не растворимые в воде.

Получение этил-α-динафтилсиланола. а) С и н т е з э т и л-α-д и н а ф т и л х л о р с и л а н а. Этил-α-динафтилхлорсилан был приготовлен по ранее описанной нами методике [4], т. пл. 94°

Найдено %: C 75,86; 75,34; H 5,69; 5,65; Cl 11,14; Si 7,54; 7,94
$CH_3(C_{10}H_7)_2SiCl$. Вычислено %: C 76,15; H 5,52; Cl 10.22; Si 8,09

б) Г и д р о л и з э т и л-α-д и н а ф т и л х л о р с и л а н а. Условия гидролиза были те же, что и для метил-α-динафтилхлорсилана. Отличием являлся лишь более продолжительный период (2—3 *ч*). Выделенный продукт реакции по отгонке эфира представлял собой очень вязкое вещество, которое из гептана кристаллизовалось очень медленно в течение нескольких дней (до 12 дней); т. пл. 98—103°; найдено *M* 312,6; 321,8; вычислено *M* 328,44

Найдено %: C 80,55; 80,65; H 6,31; 6,39; Si 8,15; 8,28; O 4,99; 4,73
$C_2H_5(C_{10}H_7)_2SiOH$. Вычислено %: C 80,41; H 6,14; Si 8,54; O 4,87

На основании полученных данных выделенное вещество является этил-α-динафтилсиланолом, представляющим собой кристаллический продукт растворимый в эфире, бензоле, в горячем гептане, плохо (при охлаждении) — в низших алифатических углеводородах и практически не растворимый в воде.

Получение α-динафтилдихлорсилана и α-тринафтилхлорсилана. В колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и механической мешалкой, было влито 250 *мл* сухого бензола, вытеснен азотом воздух (в дальнейшем все операции с литийорганическими соединениями велись в атмосфере азота), внесена смесь, состоявшая из 162 *г* литийнафтила и 200 *мл* бензола, и при перемешивании прикапывалось из воронки 95,5 *г* четыреххлористого кремния в течение 2 *ч* при температуре 18—20°. После введения четыреххлористого кремния температура реакционной смеси поднималась до 50—60° в течение часа и продолжался нагрев еще 2 *ч*. Затем реакционная масса охлаждалась, выпавший кристаллический осадок отфильтровывался, промывался бензолом и из фильтрата бензол отгонялся под вакуумом (при 100—20 *мм*). Полученный остаток дважды промывался изопентаном и подвергался кристаллизации из гептана и бензола. При этом выделено два продукта: первый с т. кип. 230—235° (3 *мм*), т. пл. 151—152°; найдено *M* 336,0; 348; вычислено *M* 353,28

Найдено %: C 68,23; 68,27; H 4,03; 3,98; Si 8,28; 8,18; Cl 19,58
$(C_{10}H_7)_2SiCl_2$. Вычислено %: C 67,98; H 3,99; Si 7,93; Cl 20,06

На основании данных полученное вещество представляет собой динафтилдихлорсилан, который хорошо растворяется в бензоле, горячем гептане, плохо — в изопентане.

Второй продукт имеет т. кип. 309—313° (2—3 *мм*), т. пл. 210°; найдено *M* 437,6; 456; вычислено *M* 444,99

Найдено %: C 81,69; 81,69; H 4,95; 4,92; Si 6,19; 5,68; Cl 7,84; 7,83
$(C_{10}H_7)_3SiCl$. Вычислено %: C 80,97; H 4,76; Si 6,30; Cl 7,97

Выделенное вещество является тринафтилхлорсиланом. Тринафтилхлорсилан растворяется в бензоле: плохо при охлаждении, хорошо при нагревании. Очень мало растворяется в алифатических углеводородах.

Получение α-тринафтилсиланола. α-Тринафтилсиланол получался из α-тринафтилхлорсилана гидролизом его водной щелочью в среде эфира

по методике, описанной выше для получения метил-α-динафтилсиланола, но в данном случае гидролиз необходимо проводить в течение 8—10 *ч*. По отгонке из эфирной вытяжки эфира образовались кристаллы, которые были перекристаллизованы из бензола, промыты изопентаном и высушены под вакуумом (1—2 *мм*); т. пл. 183—189°; найдено *M* 392,4; 430,3; вычислено *M* 426,54

Найдено %: C 82,79; 83,05; H 5,19; 5,09; Si 6,04; 5,95
$(C_{10}H_7)_3SiOH$. Вычислено %: C 84,45; H 5,20; Si 6,58

На основании метода получения синтезированного продукта и данных анализов он отвечает составу тринафтилсиланола. Тринафтилсиланол, перекристаллизованный из бензола, представляет собой кристаллы в виде призм, хорошо растворимые в эфире, горячем бензоле, плохо растворимые в алифатических низших углеводородах и практически не растворимые в воде.

ВЫВОДЫ

1. Описаны впервые: диметил-α-нафтил-, метил-α-динафтил-, этил-α-динафтилсиланолы и диметил-α-динафтилсиланы.
2. Найдены условия гидролиза диметил-α-нафтил-, метил-α-динафтил-, этил-α-динафтил-, α-тринафтилхлорсиланов, позволяющие получать соответствующие силанолы с хорошими выходами.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев, Д. А. Кочкин. Изв. АН СССР, ОХН 1952, 941.
2. М. Ф. Шостаковский, К. А. Андрианов, И. А. Шихиев и Д. А. Кочкин, ДАН 93, 681 (1953).
3. М. Ф. Шостаковский, Х. И. Кондратьев, ДАН 100, 287 (1955).
4. М. Ф. Шостаковский, Х. И. Кондратьев, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 967.
5. K. Sauer J. Am. Chem. Soc. 66, 1707—1710 (1944).
6. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев, Д. А. Кочкин, В. И. Беляев, ЖОХ 24, 963 (1954).
7. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев, В. М. Власов и В. И. Беляев ДАН Азерб. ССР 10, 473—481 (1954).
8. М. Ф. Шостаковский, Д. А. Кочкин, И. А. Шихиев и В. М. Власов, ЖОХ 25, 623 (1955).
9. Richard N. Lewis, J. Am. chem. Soc. 70, 1115 (1948).
10. A. Ladenburg, Ber. 4, 901 (1871).
11. А. Д. Петров и Т. Н. Чернышева, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 821.
12. J. F. Hyde, O. K. Johannson, W. H. Daudt, R. Fleming, H. B. Laudenslager and M. P. Roche, J. Am. Chem. Soc. 5615 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 3

И. Н. НАЗАРОВ и С. И. ЗАВЬЯЛОВ

О ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СПОСОБНОСТЬ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ К РЕАКЦИЯМ МИХАЭЛЯ И С-АЛКИЛИРОВАНИЯ

Известно, что производные дигидрорезорцина, обладающие высокой склонностью к энолизации, тем не менее могут быть подвергнуты С-алкилированию в соответствующих условиях. Например сам дигидрорезорцин (II) [1, 2] при метилировании йодистым метилом в полярных растворителях (водный ацетон, метанол) образует с выходом 50% 2-метилдигидрорезорцин (III), который при дальнейшем метилировании в указанных условиях, вопреки литературным данным [3], дает не энольный эфпр (I), а 2,2-диметилдигидрорезорцин (IV) с выходом 46%. Этот дикетон обладает двумя реакционноспособными кетогруппами и при действии избытка магниййодметила превращается в соответствующий диол (V)

OCH_3, CH_3 (I)   (II) $\xrightarrow[CH_3ONa]{CH_3J}$ (III) $\xrightarrow[CH_3ONa]{CH_3J}$ (IV) $\xrightarrow{CH_3MgJ}$ (V)

Алкилпроизводные тетроновой кислоты (VI), сполна энолизированные в водных растворах [4], вступают в реакцию Михаэля и подвергаются С-алкилированию также лишь в сильно полярных растворителях. Например тетриновая кислота (VII) подвергается С-метилированию в кипящем водном метаноле и практически не метилируется [5] при 3—4-часовом нагревании реагентов в кипящем абсолютном метаноле и трет. бутиловом спирте. Диметилтетроновая кислота (VIII), полученная в результате прямого метилирования тетриновой кислоты, идентична продукту циклизации α,α-диметил-γ-ацетоксиацетоуксусного эфира (IX)[6]

(VI)   (VII) $\xrightarrow[CH_3OH,\ H_2O]{CH_3J}$ (VIII) $\leftarrow$ (IX)

В отличие от вышеприведенных кетоэнольных соединений, метилирование йодистым метилом слабо энолизированного [7] эфира Хагеманна (X) проходит с огромной скоростью в трет.бутиловом спирте при комнатной температуре, и в результате с высоким выходом образуется 1,2-диметил-3-карбэтокси-Δ^1-циклогексен-6-он (XI), строение которого подтверждено омылением и декарбоксилированием в 1,2-диметил-Δ^1-циклогексен-6-он (XV).

Дальнейшее метилирование эфира (XI) в трет.бутиловом спирте проходит также энергично и приводит к образованию жидкого продукта реакции, который при кипячении с водно-метанольным раствором едкого кали, а затем со смесью соляной и уксусной кислот дает кристаллическую 1,1,2-триметил-Δ^2 -циклогексен-6-он-3-карбоновую кислоту (XIII). Строение этой кислоты подтверждается неспособностью ее к декарбоксилированию в обычных условиях и образованием желтого 2,4-динитрофенилгидразона с λ_{max} 365 mμ (в метаноле), характерным для 2,4-динитрофенилгидразонов предельных кетонов.

(X) → [CH_3J, t-C_4H_9OK] → (XI) → [CH_3J, t-C_4H_9OK] → (XII) → [KOH] → (XIII)

(X) → [KOH] → кислота → [$-CO_2$] → (XIV)

(XI) → [KOH] → кислота → [$-CO_2$] → (XV)

Многочисленные примеры показывают, что подвижность водородного атома кетоэнольных соединений в нуклеофильных реакциях является весьма относительным понятием и зависит от ряда факторов, в том числе и от среды, в которой проводится данная реакция. Ранее отмечалось [5,8], что дигидрорезорциновые производные менее склонны к реакции Михаэля, чем другие слабо энолизирующиеся карбонильные соединения. Отмечалось также [5,8], что наиболее благоприятные результаты при проведении реакций михаэлевской конденсации и С-алкилирования производных дигидрорезорцина дают полярные растворители (спирт, водный спирт, водный диоксан). Однако те же реакции в случае слабо кислых кетоэнолов (циклогексанон и др.), образующих не устойчивые в водных растворах металлические производные, во многих случаях проходят с лучшими результатами в неводных растворителях, например, в трет.бутиловом спирте. В водной среде, наиболее пригодной для С-алкилирования дигидрорезорцина, циклогексанон практически не подвергается алкилированию. Напротив, в трет.бутиловом спирте циклогексанон и его производные вступают в реакции Михаэля и С-алкилирования со значительно большей скоростью, чем производные дигидрорезорцина [5, 9]. Под влиянием трет.бутилата калия в трет. бутиловом спирте слабо энолизирующийся [10] циклогексанон бурно реагирует с акрилонитрилом, образуя почти мгновенно тетрацианэтильное производное (XVI) с выходом 64%. В тех же условиях, но с добавкой воды, циклогексанон практически не подвергается исчерпывающему цианэтилированию и значительная его часть возвращается из реакционной смеси.

(XVI): 2,2,6,6-тетракис(CH_2CH_2CN)циклогексанон

6-Метокситетралон-1 (XVII) удовлетворительно конденсируется с 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-оном (XVIII) лишь в безводном трет.бутиловом спирте [11].

Михаэлевская конденсация винил-(γ-карбометоксипропил)кетона (XIX) с 2-метил-3-цианциклогексаноном-1 (XX) проходит с большой скоростью также в сухом трет.бутиловом спирте. Образующийся при этом нормальный продукт реакции (XXI), не выделенный в чистом виде, кипячением со смесью соляной и уксусной кислот превращен в бициклическую дикарбоновую кислоту (XXII), очищенную через соответствующий диметиловый эфир (XIII).

В водно-спиртовой среде метилирование эфира Хагеманна протекает значительно менее энергично, чем в трет.бутиловом спирте, и сопровождается омылением и декарбоксилированием с образованием 2-метил-Δ^1-циклогексен-6-она (XIV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метилирование 2-метилдигидрорезорцина. Смесь 3 *г* йодистого метила и натриевого производного 2-метилдигидрорезорцина, приготовленного из 0,4 *г* натрия, 10 *мл* абсолютного метанола и 2,5 *г* 2-метилдигидрорезорцина (III) (т. пл. 208—209°) [1], кипятили 2 *ч* с обратным холодильником. После удаления растворителя остаток обрабатывали водой и экстрагировали хлороформом. Получено 1,3 *г* (46%) 2,2-диметилдигидрорезорцина (IV) с т. кип. 115—118° (25 *мм*) и т. пл. 38—39 [8].

Взаимодействие 2,2-диметилдигидрорезорцина с магниййодметилом. К реактиву Гриньяра, приготовленному из 3 *г* магния и 22 *г* йодистого метила в 100 *мл* эфира, при перемешивании и охлаждении льдом прибавили 4,2 *г* 2,2-диметилдигидрорезорцина (IV) в 20 *мл* эфира. После 12-часового стояния при комнатной температуре смесь гидролизовали льдом и соляной кислотой. Из эфирного слоя выделено 3 *г* (58%) диола (V) с т. пл. 124—125° (из изооктана)

Найдено %: C 69,67; 69,79; H 11,74; 11,80
$C_{10}H_{20}O_2$. Вычислено %: C 69,70; H 11,60

Метилирование тетриновой кислоты. Смесь 2,4 *г* едкого кали, 4,6 *г* тетриновой кислоты (VII) (т. пл. 189—190°) [12], 10 *мл* воды, 30 *мл* метанола и 6 *г* йодистого метила кипятили с обратным холодильником в течение 4 *ч*. После охлаждения раствор разбавляли водой и экстрагировали хлорофор-

мом. Получено 1,4 *г* (27 %) 2,2-диметилтетроновой кислоты (VIII) с т. кип. 112—114° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4550. Фенилгидразон плавится при 129—130° (из водного метанола). Оксим плавится при 133—134° (из воды). В литературе [6] для фенилгидразона и оксима 2,2-диметилтетроновой кислоты приведены температура плавления соответственно 131 и 134°.

Метилирование эфира Хагеманна. 1. К суспензии калиевого производного, приготовленной из 0,8 *г* калия, 15 *мл* трет. бутилового спирта и 3,6 *г* эфира Хагеманна (X) [т. кип. 113—118° (1 *мм*), n_D^{20} 1,4880] [7], при перемешивании прибавляли 3 *г* йодистого метила. Реакция протекала настолько бурно, что через несколько секунд смесь закипала. Через час растворитель удалялся в вакууме, остаток обрабатывался водой и экстрагировался эфиром. Получено 3 *г* (77%) 1,2-диметил-3-карбэтокси-Δ^1-циклогексен-6-она (XI) [13] с т. кип. 105—107° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4854. 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 123—125° (из спирта)

Найдено %: N 15,21; 15,32
$C_{17}H_{20}O_6N_4$. Вычислено %: N 14,9

Полученный продукт метилирования (XI) на холоду почти не растворяется в щелочи, при кипячении с водно-метанольной щелочью дает 2,3-диметил-Δ^1-циклогексен-6-он (XV) с т. кип. 107—109° (28 *мм*); n_D^{20} 1,4935 [13] (2,4-динитрофенилгидразон имеет т. пл. 191—193°).

2. К раствору 1,2 *г* едкого кали в 5 *мл* воды при охлаждении льдом и перемешивании прибавляли 3,6 *г* эфира Хагеманна в 10 *мл* спирта и затем 3 *г* йодистого метила. Через несколько минут температура раствора поднялась до 45°. После двухчасового стояния при комнатной температуре смесь экстрагировали эфиром. При разгонке выделено 1,2 *г* 2-метил-Δ^1-циклогексен-6-она (XIV) с т. кип. 98—101° (23 *мм*); n_D^{20} 1,4862, 2,4-динитрофенилгидразон которого плавился при 180—182° [14]. Кроме того, получен 1 *г* 1,2-диметил-3-карбэтокси-Δ^1-циклогексен-6-она (XI) с т. кип. 108—112° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4860, 2,4-динитрофенилгидразон которого плавился при 122—124° и не дал депрессии с предыдущим образцом.

Метилирование 1,2-диметил-3-карбэтокси-Δ^1-циклогексен-6-она. К суспензии калиевого производного, полученного из 1,2 *г* калия, 20 *мл* третичного бутилового спирта и 6 *г* 1,2-диметил-3-карбэтокси-Δ^1-циклогексен-6-она (XI), сразу прибавили 6 *г* йодистого метила. Через несколько секунд реакционная смесь вскипала. После одночасового стояния при комнатной температуре продукт обрабатывали водой и экстрагировали эфиром. Получено 5 *г* кетоэфира (XII) с т. кип. 104—106° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4853

Найдено %: C 67,92; 67,98; H 8,37; 8,32
$C_{12}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 68,6; H 8,6

Омыление кетоэфира (XII). Смесь 5 *г* вышеописанного кетоэфира (XII) в 30 *мл* метанола и 3 *г* едкого кали в 10 *мл* воды кипятили с обратным холодильником в течение 3 *ч*. Охлажденный раствор подкисляли концентрированной соляной кислотой и экстрагировали эфиром. После удаления растворителя маслообразный остаток кипятили с 3 *мл* воды, 5 *мл* концентрированной соляной кислоты и 30 *мл* уксусной кислоты в течение 1 *ч*. Растворители отгоняли в вакууме, остаток обрабатывали избытком соды и экстрагировали эфиром. Из щелочного раствора после подкисления и экстракции эфиром выделено 2 *г* 1,1,2-триметил-Δ^1-циклогексен-6-он-3-карбоновой кислоты (XIII), т. пл. 114—115° (из н. гептана)

Найдено %: C 65,79; 66,00; H 7,80; 7,75
$C_{10}H_{14}O_3$. Вычислено %: C 65,9; H 7,7

Найден эквивалент титрования 180; 179
$C_{10}H_{14}O_3$. Вычислен эквивалент титрования 182

Желтый 2,4-динитрофенилгидразон кетокислоты (XIII) плавился при 191—193° (из метанола); λ_{max} 365 $m\mu$ (в метаноле)

Найдено %: N 15,83; 15,88
$C_{16}H_{18}O_6N_4$. Вычислено %: N 15,5

Взаимодействие винил-(γ-карбометоксипропил)-кетона с 2-метил-3-цианциклогексаноном-1. К раствору трет.бутилата калия, приготовленному из 0,2 *г* калия и 7 *мл* сухого трет.бутилового спирта, при перемешивании добавляли 15 *г* 2-метил-3-цианциклогексанона-1 (XX) с т. пл. 57—58° [15] в 6 *мл* сухого трет.бутилового спирта и затем вносили смесь 15 *г* кетонитрила (XX) и 11 *г* винил-γ-карбометоксипропилкетона (XIX) [т. кип. 70—71° (2 *мм*)], n_D^{20} 1,4481] [8]. После стояния в течение 3 *ч* при комнатной температуре раствор обрабатывали избытком разбавленной соляной кислоты и экстрагировали эфиром. Продукт реакции (XXI) освобождали от примеси исходного 2-метил-3-цианциклогексанона-1 отгонкой последнего в вакууме 1 *мм* (температура бани 150—155°). Остаток (19 *г*) кипятили в течение 20 *ч* со смесью 50 *г* концентрированной соляной кислоты и 150 *мл* уксусной кислоты. При разбавлении водой охлажденного раствора выпадало вязкое масло, которое кристаллизовалось при растирании со смесью эфира и ацетона. Полученную сырую кислоту (8 *г*) без предварительной очистки обрабатывали избытком 3%-ного эфирного раствора диазометана и при этом получено 4,5 *г* диметилового эфира (XXIII) с т. кип. 182—185° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5220

Найдено %: C 66,24; 66,12; H 7,96; 8,13
$C_{17}H_{24}O_5$. Вычислено %: C 66,20; H 7,80

Омыление диметилового эфира (XXIII). 0,2 *г* вышеописанного диметилового эфира (XXIII) и 20 *мл* разбавленной соляной кислоты (1 : 1) кипятили в течение 6 *ч*. После удаления соляной кислоты в вакууме к остатку добавляли 5 *мл*. воды. Получено 0,1 *г* дикарбоновой кислоты (XXII) с т. пл. 201—203° (из водного диоксана)

Найдено %: C 64,22; 64,06; H 7,29; 7,19
$C_{15}H_{20}O_5$. Вычислено %: C 64,3; H 7,2

Найден эквивалент титрования 142; 143
$C_{13}H_{18}O(COOH)_2$. Вычислен эквивалент титрования 140

Цианэтилирование циклогексанона. К 12 *мл* сухого трет.бутилового спирта, в котором предварительно растворяли 0,1 *г* металлического калия, прибавляли 5 *г* циклогексанона и затем при перемешивании в течение 10 *мин* вносили 11 *г* акрилонитрила. Реакция протекала со значительным разогреванием и внешним охлаждением, температуру реакционной смеси поддерживали при 40—50°. После обработки разбавленной соляной кислотой выпавший осадок отфильтровывали и промывали метанолом. Получено 10,5 *г* (64%) тетрацианэтильного производного (XVI) с т. пл. 160—162° (из спирта и ацетона) [16].

ВЫВОДЫ

1. При кипячении в метанольном растворе с йодистым метилом натриевое производное 2-метилдигидрорезорцина (III) образует 2,2-диметилдигидрорезорцин (IV) с выходом 46%.

2. Калиевое производное тетриновой кислоты (VII) при 4-часовом кипячении с йодистым метилом в водном метаноле дает диметилтетроновую кислоту (VIII) с выходом 27%.

3. Калиевое производное эфира Хагеманна (X) энергично реагирует с йодистым метилом при комнатной температуре в сухом третичном бутиловом спирте, образуя 1,2-диметил-3-карбэтокси-Δ^1-циклогексен-6-он (XI) с выходом 77%. Дальнейшее метилирование эфира Хагеманна в тех же условиях дает диметильное производное (XII), омыление которого приводит к 1,1,2-триметил-Δ^1 -циклогексен-6-он-3-карбоновой кислоте (XIII).

4. При взаимодействии винил-(γ-карбометоксипропил)-кетона (XIX) с 2-метил-3-цианциклогексаноном-1 (XX) в трет.бутиловом спирте, в присутствии трет.бутилата калия, с последующим омылением и циклизацией продукта реакции (XXI) образуется бициклическая дикарбоновая кислота (XXII).

5. Нейтральные карбонильные соединения типа циклогексанона обычно легче вступают в реакцию Михаэля и С-алкилирования в неводных растворителях (трет.бутиловый спирт), в отличие от сильно энолизированных (кислых) производных дигидрорезорцина и тетроновой кислоты, для которых предпочтительно применение водных растворителей.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Изв. АН СССР, ОХН **1952**, 300.
2. И. Н. Назаров и сотрудники, ЖОХ **26**, 441 (1956).
3. E. G. Meek, J. H. Turnbull, W. Wilson, J. Chem. Soc. **1953**, 811.
4. B. Eistert, W. Reiss, Ber. **87**, 95 (1954).
5. И. Н. Назаров и сотрудники, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 205.
6. M. Conrad, R. Gast, Ber. **31**, 2729 (1898).
7. W. Dieckmann, Ber. **45**, 2690 (1912).
8. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, ЖОХ **23**, 1703 (1953).
9. G. Vavon, J. Conia, C. r. **223**, 157 (1946).
10. G. Schwarzenbach, Ch. Wittwer, Helv. **30**, 669 (1947).
11. И. Н. Назаров и сотрудники, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 32.
12. L. Wolff, Ann. 288, 16 (1895).
13. E. C. Horning, M. G. Horning, E. Jane Platt, J. Am. Chem. Soc. **71**, 1771 (1949).
14. L. J. Smith, G. F. Rouault, J. Am. Chem. Soc. **65**, 631 (1943).
15. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, ЖОХ **24**, 466 (1954).
16. H. A. Bruson, T. W. Riener, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2850 (1942).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № ?

И. Н. НАЗАРОВ, В. Ф. КУЧЕРОВ и В. М. АНДРЕЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 17. КОНДЕНСАЦИЯ 1-α-АЦЕТОКСИВИНИЛ-Δ^1-ЦИКЛОГЕКСЕНА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Как было показано ранее [1], применение 1-α-ацетоксивинил-Δ^1-циклогексена (I) в реакциях диеновой конденсации открывает новый путь синтеза полициклических кетонов, содержащих систему транс-α-декалона. Характерной пространственной особенностью конденсации такого диена с метилакрилатом является преимущественное образование анти-изомера (II), конфигурация которого отвечает ориентированию реагирующих компонентов против правила «накопления ненасыщенности» благодаря влиянию электроотрицательной энолацетатной группы диена [2].

Эти обстоятельства делают чрезвычайно интересным использование 1-α-ацетоксивинил-Δ^1-циклогексена для целей стереоспецифического синтеза полициклических соединений и были использованы нами для получения некоторых, описанных ранее [3], геометрических изомеров декалин-1,2-дикарбоновой кислоты и доказательства их конфигурации. Оказалось, что при кипячении 1-α-ацетоксивинил-Δ^1-циклогексена (I) с малеиновым ангидридом в растворе бензола с выходом до 80% образуется индивидуальный анти-цис-ангидрид (III), при омылении которого водой получается анти-цис-дикарбоновая кислота (IV), дающая с диазометаном кристаллический анти-цис-диэфир (V). В мягких условиях (0°, 25 дней) описанная конденсация идет медленно, однако и в этом случае также образуется только один анти-цис-ангидрид (III). Все полученные соединения, содержащие энолацетатную группу, очень чувствительны к воздействию щелочей и легко осмоляются даже в слабо щелочных условиях.

С целью получения 4-кетодекалин-1,2-дикарбоновой кислоты и доказательства анти-цис-конфигурации образующегося аддукта (III) нами были подробно изучены условия омыления энолацетатной группы в ацетоксикислоте (IV) и ее эфире (V)

Наилучшим образом омыление ацетоксикислоты (IV) происходит при непродолжительном кипячении ее с 0,05%-ной соляной кислотой и при этом с выходом до 60% получается транс-анти-цис-4-кетодекалин-1,2-дикарбоновая кислота (VI) в виде ее моногидрата с т. пл. 121—123°. Попытки получить безводную кислоту (VI) путем осторожного нагревания этого моногидрата в вакууме приводят к частичной ангидридизации, и чистый транс-анти-цис-кетоангидрид (VII) с хорошим выходом образуется уже при непродолжительном нагревании кетокислоты (VI) до 150°. Омыление этого

ангидрида водой количественно дает исходную кетокислоту (VI), образующую с диазометаном отвечающий ей транс-анти-цис-кетодиэфир (VIII).

Полученная транс-анти-цис-4-кетодекалин-1,2-дикарбоновая кислота (VI) обладает цис-расположением водородных атомов при C_1, C_2 и C_{10} и при восстановлении по Клемменсену она дает транс-анти-цис-декалин-1,2-дикарбоновую кислоту (IX), конфигурация которой была нами установлена ранее [3] на основании пространственных закономерностей гидрирования Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновых кислот [4]. Подтверждение этих результатов было получено также при изучении омыления анти-цис-ацетоксидиэфира (V). В этом случае кипячение с 0,5%-ным раствором метилата натрия приводит к омылению ацетатной группы и одновременной изомеризации по карбометоксильной группе при C_2 и дает транс-анти-транс-кетодиэфир (X), образующийся также и при изомеризации метилатом натрия чистого транс-анти-цис-кетодиэфира (VIII). Восстановление по Клемменсену транс-анти-транс-кетодиэфира (X) дало кристаллический диэфир транс-анти-транс-декалин-1,2-дикарбоновой кислоты (XI), также оказавшийся идентичным с полученным ранее [3]. Таким образом, путем описанных выше независимых и стереоспецифичных синтезов была полностью подтверждена конфигурация всех шести полученных ранее [3] пространственных изомеров декалин-1,2-дикарбоновой кислоты, а также правильность пространственных закономерностей гидрирования, изомеризации и термических превращений, на основании которых эти конфигурации были установлены.

Одновременно эти данные строго доказывают, что конденсация 1-α-ацетоксивинил-Δ^1-циклогексена (I) с малеиновым ангидридом дает аддукт (III), обладающий анти-цис-конфигурацией, в то время как при конденсации винил-Δ^1-циклогексена с малеиновым ангидридом, как показано раньше [4], резко преобладает аддукт (XII) с син-цис-конфигурацией. Соответствующий ему аддукт (XIII) при конденсации диена (I) с малеиновым ангидридом, по-видимому, совершенно не образуется.

Таким образом, впервые установлен весьма интересный факт сильного влияния заместителя в диене на пространственную направленность диеновых конденсаций. Реакция 1-винил-Δ^1-циклогексена с малеиновым ангидридом протекает преимущественно по схеме «а», в то время как 1-α-ацетоксивинил-Δ^1-циклогексен, вследствие влияния электроотрицательной ацетоксильной группы, конденсируется с малеиновым ангидридом исключительно по схеме «б», т. е. против правила «накопления ненасыщенности».

CH$_3$COO ... CO ... O ... CO —б→ (III) : —а→ (XII)

(XIII) : (XIV) : (XV)

Подобные стереохимические закономерности были установлены также и при конденсации 1-винил-Δ^1-циклогексена и 1-α-ацетоксивинил-Δ^1-циклогексена с акриловым эфиром*. В первом случае образуется преимущественно аддукт (XIV) с син-конфигурацией [5], а во втором случае, как указано выше, образуется аддукт (II) с анти-конфигурацией [2], строение которого доказано превращением в известную транс-анти-декалин-1-карбоновую кислоту (XV). Однако в стереохимии диеновых конденсаций 1-α-ацетоксивинил-Δ^1-циклогексена с малеиновым ангидридом и метилакрилатом имеется существенное различие, заключающееся в том, что с малеиновым ангидридом эта реакция происходит в основном по схеме «б», в то время как с метилакрилатом такое направление конденсации является только преобладающим.

Для подтверждения описанного выше факта легкой транс-изомеризации по карбометоксильной группе при C_2 в процессе омыления анти-цис-ацетоксидиэфира (V) 0,5%-ным раствором метилата натрия нами были подробно изучены изомерные превращения соответствующих полуэфиров; для их получения мы воспользовались неоднократно применявшейся ранее реакцией ангидридов с метанолом, приводящей, как было доказано, к преимущественному образованию полуэфиров по менее экранированной карбоксильной группе при C_2. Оказалось, что при кипячении анти-цис-ацетоксиангидрида (III) с метанолом образуется смесь изомерных анти-цис-полуэфиров (XVI) и (XVII) с сильным преобладанием последнего, которые удалось разделить дробной кристаллизацией. При кипячении полуэфира (XVII) с 0,5%-ным раствором метилата натрия он с хорошим выходом изомеризуется в транс-анти-транс-кетополуэфир (XVIII), дающий при этерификации транс-анти-транс-кетодиэфир (X), идентичный с описанным выше.

В отличие от моноэфира (XVII) изомерный полуэфир (XVI) оказался не способным изомеризоваться метилатом натрия и после обработки диазометаном дает полученный выше транс-анти-цис-кетодиэфир (VIII). Эти данные доказывают, что образующийся в качестве главного продукта реакции полуэфир (XVII) имеет этерифицированную карбоксильную груп-

* Одновременно с нами другими авторами были опубликованы предварительные данные о конденсации 1-α-ацетоксивинил-Δ^1-циклогексена с некоторыми диенофилами, однако конфигурация образующихся аддуктов не была доказана [6].

пу при C_2 и только по ней осуществляется легкая транс-изомеризация в случае анти-цис-ацетоксидиэфира (V).

Как легко видеть, полученный выше полуэфир (XVIII) со свободной карбоксильной группой при C_1 может представлять интерес для синтеза

(III) → CH_3OH → (XVI) Т. пл. 145° и (XVII) Т. пл. 181°

(XVI) → CH_3ONa, CH_2N_2 → (VIII) Т. пл. 101°

(XVII) → CH_3ONa → (XVIII) Т. пл. 173°

стереоизомерных полициклических кетонов методом наращивания углеродной цепи по реакции Арндта — Эйстерта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсация 1-α-ацетоксивинил-Δ^1-циклогексена (I) с малеиновым ангидридом

а) Смесь 20 *г* 1-α-ацетоксивинил-Δ^1-циклогексена (I), 11,8 *г* малеинового ангидрида и 80 *мл* абсолютного бензола кипятили 9 *ч*. Бензол отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 26,1 *г* анти-цис-ацетоксиангидрида (III) в виде густой светло-желтой жидкости с т. кип. 214—215° (6 *мм*) (I). Выход аддукта составляет 80% от теорет.

б) Смесь 5 *г* диена (I), 2,8 *г* малеинового ангидрида и 20 *мл* абсолютного бензола оставляли при 0° в течение 25 дней; бензол отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 5,1 *г* анти-цис-ацетоксиангидрида (III) с т. кип. 214—216 ° (6 *мм*).

Полученные обоими методами аддукты являются идентичными, так как при омылении водой с хорошим выходом дают одну и ту же анти-цис-ацетоксикислоту (IV) с т. пл. 211—212°.

Анти-цис-4-ацетокси-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновая кислота (IV)

Смесь 9 *г* анти-цис-ацетоксиангидрида (III) и 40 *мл* воды кипятили 10 *мин*, выделившиеся после охлаждения кристаллы отфильтровывали, промывали небольшим количеством воды и высушивали в вакуум-эксикаторе. Получено 8,1 *г* анти-цис-ацетоксикислоты (IV) с т. пл. 207—210°,

которая после кристаллизации из 50%-ной уксусной кислоты имеет постоянную т. пл. 211—212° (с разложением)

Найдено %: C 59,45; 59,31; H 6,69; 6,72
$C_{14}H_{18}O_6$. Вычислено %: C 59,56; H 6,43

Анти-цис-ацетоксидиэфир (V)

Суспензию 4,1 *г* полученной выше анти-цис-ацетоксикислоты (IV) в эфире обрабатывали диазометаном, эфир отгоняли и остаток перегоняли в вакууме. Получено 4,2 *г* анти-цис-ацетоксидиэфира (V) в виде бесцветного вязкого продукта [т. кип. 184—185° (5 *мм*)], который постепенно закристаллизовывается при стоянии. После кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 2) анти-цис-ацетоксидиэфир (V) выделен в виде тонких игл с т. пл. 60,5—62°

Найдено %: C 61,80; 61,77; H 7,13; 7,22
$C_{16}H_{22}O_6$. Вычислено %: C 61,92; H 7,14

Транс-анти-цис-4-кетодекалин-1,2-дикарбоновая кислота (VI)

Смесь 4 *г* анти-цис-ацетоксикислоты (IV) и 30 *мл* 0,05 %-ной соляной кислоты кипятили до растворения (45 *мин*), затем фильтровали, упаривали втрое и охлаждали до комнатной температуры. Получено 3,4 *г* кристаллов с т. пл. 108—115°, которые перекристаллизовывали из 16 *мл* горячей воды. Через час стояния при комнатной температуре осадок отфильтровывали и при этом получено 2,3 *г* кристаллогидрата транс-анти-цис-кетокислоты (VI) с т. пл. 115—118°. После двукратной кристаллизации из воды (каждый раз по 10 *мл* воды и фильтрование через час) чистый кристаллогидрат транс-анти-цис-кетокислоты (VI) плавится при 121—123° (с разложением).

Найдено %: C 56,0; 55,80; H 7,10; 7,05
$C_{12}H_{16}O_5 \cdot H_2O$. Вычислено %: C 55,80; H 7,02

Найдено: *M* 255,7 (титрованием NaOH)
Вычислено: *M* 258,3

При высушивании в вакуум-эксикаторе при слабом нагревании (40—50°) полученный кристаллогидрат частично ангидридизуется, превращаясь в неоднородную полукристаллическую массу.

Транс-анти-цис-кетоангидрид (VII)

0,8 *г* моногидрата транс-анти-цис-кетокислоты (VI) нагревали в вакууме при 150° в течение часа, обрабатывали бензолом и кристаллический продукт реакции отфильтровывали. Получено 0,6 *г* транс-анти-цис-кетоангидрида (VII), который после двух кристаллизаций из бензола с небольшим количеством ацетона имеет постоянную т. пл. 178—179°

Найдено %: C 64,84; 64,80; H 6,44; 6,35
$C_{12}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 64,85; H 6,30

При кипячении с водой этот ангидрид количественно дает исходную кислоту (VI) в виде ее моногидрата с т. пл. 121—123°.

Транс-анти-цис-кетодиэфир (VIII)

Суспензию 0,4 *г* моногидрата транс-анти-цис-кетокислоты (VI) в эфире обрабатывали эфирным раствором диазометана, эфир отгоняли, остаток нагревали 5 *мин* при 100° (для удаления кристаллизационной воды) и обрабатывали петролейным эфиром. Получено 0,3 *г* транс-анти-цис-кето-

эфира (VIII) с т. пл. 90—95°, который уже после одной кристаллизации из эфира имеет постоянную т. пл. 100—101°

Найдено %: C 62,55; 62,67; H 7,60; 7,58
$C_{14}H_{20}O_5$. Вычислено %: C 62,67; H 7,51

Полученный обычным путем 2,4-динитрофенилгидразон после кристаллизации из смеси спирта с хлороформом (1:1) плавится при 214—215°

Найдено %: N 12,54; 12,67
$C_{20}H_{24}O_8N_4$. Вычислено %: N 12,49

Восстановление по Клемменсену транс-анти-цис-4-кетодекалин-1,2-дикарбоновой кислоты (VI)

Смесь 1,65 *г* амальгамированного цинка, 1,5 *мл* воды, 3 *мл* концентрированной соляной кислоты и 1 *г* моногидрата транс-анти-цис-кетокислоты (VI) кипятили в течение 4 *ч*, затем прибавляли 2 *мл* концентрированной соляной кислоты и кипятили еще 4 *ч*. Выделившийся при охлаждении кристаллический продукт восстановления отфильтровывали, промывали водой; при этом получено 0,55 *г* транс-анти-цис-декалин-1,2-дикарбоновой кислоты (IX), которая после кристаллизации из 20%-ного водного ацетона плавится при 152—153° (с разложением) и не дает депрессии с образцом, полученным ранее [3].

Транс-анти-транс-кетодиэфир (X)

а) К раствору 0,2 *г* натрия в 40 *мл* абсолютного метанола прибавляли 5,5 *г* анти-цис-ацетоксидиэфира (V), смесь кипятили 3,5 *ч*, подкисляли уксусной кислотой, метанол отгоняли в вакууме, к остатку прибавляли 10 *мл* воды и экстрагировали эфиром. После отгонки эфира продукт реакции перегоняли в вакууме; при этом получено 2,7 *г* густого масла с т. кип. 171—175° (4 *мм*). Этот продукт растворяли в 5 *мл* эфира, разбавляли 10 *мл* петролейного эфира и после стояния в течение ночи выделено 1,1 *г* транс-анти-транс-кетодиэфира (X) с т. пл. 87—89°. Жидкий остаток повторно кипятили с раствором 0,05 *г* натрия в 10 *мл* абсолютного метанола и после описанной выше обработки получено еще 0,3 *г* кетодиэфира (X) с т. пл. 86—88°. Кристаллизация из небольшого объема эфира дает чистый транс-анти-транс-кетодиэфир (X) с постоянной т. пл. 89—90°

Найдено %: C 63,02; 63,04; H 7,45; 7,61
$C_{14}H_{20}O_5$. Вычислено %: C 62,67; H 7,51

Полученный обычным путем 2,4-динитрофенилгидразон плавится при 178—179° (из смеси спирта с хлороформом)

Найдено %: N 12,69; 12,79
$C_{20}H_{24}O_8N_4$. Вычислено %: N 12,49

б) К 6,5 *мл* 0,5%-ного раствора метилата натрия в абсолютном метаноле прибавляли 0,8 *г* транс-анти-цис-кетодиэфира (VIII) и смесь кипятили 3,5 *ч*. После обработки по-предыдущему получено 0,2 *г* транс-анти-транс-кетоэфира (X) с т. пл. 88—90°, не дающего депрессии с образцом, полученным выше.

Восстановление по Клемменсену транс-анти-транс-кетодиэфира (X)

Смесь 2,2 *г* амальгамированного цинка, 4 *мл* концентрированной соляной кислоты, 4 *мл* метанола и 1,3 *г* транс-анти-транс-кетодиэфира (X) кипятили 3 *ч*, затем добавляли 2 *мл* концентрированной соляной кислоты и

кипятили еще 15 *ч*. Метанол отгоняли в вакууме, выделившееся масло экстрагировали бензолом, растворитель отгоняли и остаток перегоняли в вакууме. Получено 1,1 *г* густого масла с т. кип. 152—153° (5 *мм*), которое постепенно закристаллизовывается. После кристаллизации из небольшого объема петролейного эфира получено 0,8 *г* диэфира транс-анти-транс-декалин-1,2-дикарбоновой кислоты (XI) с т. пл. 53—55°, не дающего депрессии с образцом, полученным ранее [3].

Реакция анти-цис-ацетоксиангидрида (III) с метанолом

Смесь 5,2 *г* анти-цис-ацетоксиангидрида (III) и 25 *мл* абсолютного метанола кипятили 1 *ч*, метанол отгоняли в вакууме и кристаллический остаток тщательно промывали на фильтре смесью эфира с петролейным эфиром. Получено 3,3 *г* анти-цис-ацетоксиполуэфира (XVII), который после кристаллизации из ацетона плавится при 180—181°

Найдено %: C 60,80; 60,90; H 6,92; 6,82
$C_{15}H_{20}O_6$. Вычислено %: C 60,80; H 6,80

Промывной маточный раствор упаривали вдвое и при стоянии в течение ночи из него выделилось 0,65 *г* изомерного анти-цис-ацетокси-полуэфира (XVI), который после кристаллизации из 50%-ного водного ацетона плавится при 144—145°

Найдено %: C 61,0; 68,84; H 6,74; 6,80
$C_{15}H_{20}O_6$. Вычислено %: C 60,80; H 6,80

Превращения изомерных анти-цис-ацетоксиполуэфиров (XVI) и (XVII)

а) К раствору 0,26 *г* натрия в 50 *мл* абсолютного метанола прибавляли 2,2 *г*-анти-цис-ацетоксиполуэфира (XVII), кипятили 4 *ч*, подкисляли уксусной кислотой, метанол отгоняли в вакууме и остаток растворяли в 10 *мл* воды. При стоянии в течение ночи выделилось 1,1 *г* кристаллов, которые после высушивания в вакууме плавились при 164—168°. После двукратной кристаллизации из 50%-ного ацетона получено 0,7 *г* транс-анти-транс-кетополуэфира (XVIII) с т. пл. 171—173°

Найдено %: C 61,48; 61,25; H 7,15; 7,14
$C_{13}H_{18}O_5$. Вычислено %: C 61,40; H 7,13

При обработке диазометаном этот кетополуэфир количественно дает полученный выше транс-анти-транс-кетодиэфир (X) с т. пл. 89—90°.

б) Аналогично предыдущему из 0,2 *г* изомерного анти-цис-полуэфира (XVI) после кипячения с метилатом натрия и обработки остатка диазометаном получен жидкий продукт реакции, из которого выделен транс-анти-цис-кетодиэфир (VIII) в виде его 2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 214—215°, не дающего депрессии с образцом, описанным выше.

ВЫВОДЫ

1. Изучена конденсация 1-α-ацетоксивинил-Δ^1-циклогексена (I) с малеиновым ангидридом, приводящая к образованию с выходом до 80% анти-цис-ангидрида (III), при омылении которого водой количественно образуется анти-цис-4-ацетокси-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновая кислота (IV) дающая с диазометаном анти-цис-ацетоксидиэфир (V).

2. Омылением ацетоксильной группы в кислоте (IV) и диэфире (V) были получены транс-анти-цис-кетокислота (VI) и транс-анти-транс-кетодиэфир (X), при восстановлении которых по Клемменсену образуются описанные ранее транс-анти-цис-декалин-1,2-дикарбоновая кислота (IX) и диэфир транс-анти-транс-декалин-1,2-дикарбоновой кислот (XI), чем подтверждена конфигурация последних.

3. Изучены пространственные превращения некоторых полуэфиров этого ряда и доказана легкость изомеризации их по этерифицированной карбоксильной группе при C_2.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев и Г. М. Сегаль, ДАН 104, 729 (1955).
2. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и Г. М. Сегаль, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1215.
3. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, ДАН 102, 1127 (1955); И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1091.
4. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, ДАН 102, 751 (1955); И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 715.
5. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и Г. М. Сегаль, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 559.
6. F. Winternitz, Cl. Balmossière, Bull. 1955, 6, 767, 1393; 1956, 248; 1957, 108; M. Ansell, G. Brooks, Chem. Jnd. 29, 916 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 3

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, А. В. БОГДАНОВА и Г. К. КРАСИЛЬНИКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ВИНИЛАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ

СООБЩЕНИЕ 5. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ВИНИЛ-β-НАФТИЛОВОГО ЭФИРА

Настоящее сообщение является продолжением работ, посвященных изучению свойств и превращений виниловых эфиров ароматического ряда общей формулы $CH_2 = CH - OAr$. Ранее было установлено [1], что виниларилoвые эфиры в ряде химических превращений отличаются от винилалкиловых. Это проявляется в меньшей активности виниларилoвых эфиров в реакциях, протекающих по ионному механизму. Еще большее влияние арильного радикала заметно на поведении α-хлорэтиларилoвых эфиров, получаемых гидрогалоидированием простых виниловых эфиров [2]. Эти соединения являются чрезвычайно реакционноспособными вследствие большой подвижности α-галоидного атома [3—5]. Несмотря на то, что в поведении α-галоидэтилалкиловых и α-галоидэтиларилoвых эфиров имеется ряд общих закономерностей, все же наблюдаются и некоторые различия в свойствах этих соединений. Распад, замещение хлора на бром при действии брома или бромистого водорода на α-хлороэфиры, взаимодействие последних со спиртами — требуют различных условий или протекают иначе [2, 6]. Все это свидетельствует о том, что бензольное ядро тормозит ионные превращения α-галоидэтиларилoвых эфиров.

Винил-β-нафтиловый эфир интересовал нас как мало изученный представитель виниловых эфиров ароматического ряда. Так как в молекулу винил-β-нафтилового эфира входит радикал, представляющий собою систему двух конденсированных бензольных ядер, то можно было ожидать у него усиления свойств виниловых эфиров арилового ряда.

В литературе имеется лишь патентная ссылка на получение винил-β-нафтилового эфира [7]. Браун и Киршбаум [8] в 1920 г. получили его путем расщепления щелочью четвертичного аммониевого основания:

$$C_{10}H_7O - CH_2 - CH_2 - \overset{(CH_3)_2}{\underset{J}{N}}-C_6H_5 + KOH \rightarrow CH_2 = CH - OC_{10}H_7 + (CH_3)_2NC_6H_5 + KJ + H_2O. \quad (1)$$

Исходное вещество Браун и Киршбаум получали путем сложного многостадийного синтеза, сопровождавшегося очень малым выходом конечного продукта.

Мы получали винил-β-нафтиловый эфир из β-нафтола и ацетилена с выходом 73% по методу Фаворского — Шостаковского [9]. Изучение свойств винил-β-нафтилового эфира было проведено на реакциях гидролиза, гидрогалоидирования, присоединения спиртов.

Взаимодействие хлористого водорода с винил-β-нафтиловым эфиром изучалось в условиях, разработанных нами ранее [2]. α-Хлорэтил-β-наф-

тиловый эфир представляет собой белый кристаллический продукт, дымящий на воздухе и плавящийся с разложением ~20°; он не сохраняется в чистом виде даже в атмосфере сухого азота при охлаждении. Характеристика выделенного α-хлорэтил-β-нафтилового эфира, титрование его 0,1 N NaOH и определение хлора и ацетальдегида в гидролизате проводились на пробах свежеприготовленного препарата и во всех случаях приводили к хорошим результатам.

При хранении на воздухе, нагревании, при продувании эфирного раствора α-хлорэтил-β-нафтилового эфира сухим азотом и при пропускании тока сухого аммиака наблюдалось разложение его, сопровождавшееся выделением хлористого водорода и образованием твердого аморфного вещества, которое после переосаждения метанолом не содержало хлора и плавилось при 196°. Выделенный продукт не изменялся при длительном кипячении с 20—40%-ными кислотами, а при перегонке осмолялся, выделяя в небольшом количестве β-нафтол. Продукт, по всей вероятности, представляет собой димер винил-β-нафтилового эфира.

В реакциях с алкоголятом натрия, а также аммиаком в присутствии спирта или β-нафтола, α-хлорэтил-β-нафтиловый эфир проявляет своеобразное свойство. Вместо ожидаемых алкилнафтиловых или динафтилового ацеталей во всех случаях выделялся диалкиловый ацеталь и образовывался кристаллический продукт, по физическим свойствам к анализу соответствующий 4-метилдинафто-2′, 1′; 2,3; 1″, 2″; 5,6-пирану. Это соединение было впервые выделено Кляйзеном в 1886 г. при конденсации паральдегида с β-нафтолом в ледяной уксусной кислоте в присутствии концентрированной соляной кислоты [10]. Затем оно было получено и другими авторами [11]. По мнению Кляйзена [12], образующийся в процессе реакции динафтиловый ацеталь ацетальдегида, являясь неустойчивым соединением, перегруппировывается в этилидендинафтол:

$$CH_3-CH\begin{cases}OC_{10}H_7\\OC_{10}H_7\end{cases}\rightarrow CH_3-CH\begin{cases}C_{10}H_6OH\\C_{10}H_6OH\end{cases}. \quad (2)$$

Образующееся соединение легко отщепляет воду с замыканием цикла внутри молекулы:

$$CH_3CH\begin{cases}C_{10}H_6OH\\C_{10}H_6OH\end{cases}\xrightarrow{-H_2O} CH_3CH\begin{cases}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{cases}O. \quad (3)$$

В условиях наших опытов при взаимодействии α-хлор-этил-β-нафтилового эфира со спиртами, вероятнее всего, имело место образование смешанного алкил-β-нафтилового ацеталя, который в результате диспропорционирования образовывал два симметричных ацеталя: ди-β-нафтиловый и диалкиловый:

$$CH_3-CHCl-OC_{10}H_7+ROH\rightarrow CH_3CH\begin{cases}OC_{10}H_7\\OR\end{cases}+HCl \quad (4)$$

$$2CH_3-CH\begin{cases}OC_{10}H_7\\OR\end{cases}\rightarrow CH_3-CH\begin{cases}OC_{10}H_7\\OC_{10}H_7\end{cases}+CH_3-CH\begin{cases}OR\\OR\end{cases}. \quad (5)$$

Ди-β-нафтиловый ацеталь перегруппировывался затем в метилдинафтопиран [уравнения (2) и (3)] и наряду с диалкиловым ацеталем выделялся с хорошим выходом. Реакция винил-β-нафтилового эфира со спиртами в кислой среде также не приводила к получению смешанных ацеталей; при этом с теоретическим выходом выделялся метилдинафтопиран и соот-

ветствующий спирту симметричный ацеталь. Последнее обстоятельство подтверждает приведенные схемы процесса взаимодействия α-хлорэтил-β-нафтилового эфира со спиртами.

Попытки получить смешанные ацетали из винил-β-нафтилового эфира и спиртов каталитическим и термическим путями не привели к желаемым результатам; исходные продукты выделялись обратно или образовывался метилдинафтопиран, а при проведении реакции в более жестких условиях происходило осмоление.

Все синтезированные ацетали β-нафтола были получены, исходя из β-нафтола и соответствующего винилового эфира в присутствии кислых катализаторов (см. таблицу). Неоднократно наблюдалось также, что при

Таблица 1

Характеристика полученных β-нафтиловых ацеталей

Наименование ацеталя	Выход в % от теорет.	T° кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено	Элементарный анализ, найдено в %, C	найдено в %, H	вычислено в %, C	вычислено в %, H	Мол. вес найдено	Мол. вес вычислено
Фенилнафтиловый	74,2	183(1)	1,6139	1,1282	80,52	78,43	81,66 81,61	6,09 6,13	81,79	6,16	263,3 255,7	264,33
Этилнафтиловый	83,0	168(11)	1,5762	1,0369	69,02	69,05	78,14 77,96	7,14 7,20	77,78	7,47	207,6 212,1	216,23
Циклогексилнафтиловый	62,3	165(1)	1,5670	1,0720	80,17	81,30	79,68 79,71	8,23 8,28	77,99	8,23	256,7 261,5	270,3

продолжительном хранении алкил-β-нафтиловые ацетали выделяют кристаллы метилдинафтопирана, который был идентифицирован по чистому препарату.

Трудность получения смешанных нафтилалкиловых или нафтилфениловых ацеталей может быть объяснена различным проявлением оксониевых свойств винилалкиловых и виниларовых эфиров. По-видимому, образование ацеталей протекает через промежуточные комплексы:

$$\begin{array}{c} CH_2 = CH - O - Alk \\ \vdots \\ HOAr \end{array} \qquad (6)$$

и

$$\begin{array}{c} CH_2 = CH - OAr \\ \vdots \\ HOAr \end{array}, \qquad (7)$$

существование которых для виниларилловых эфиров (7) менее вероятно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез винил-β-нафтилового эфира. В полулитровый вращающийся автоклав было помещено 50 *г* β-нафтола (т. пл. 121°), 30 *мл* воды и 16,5 *г* порошкообразного KOH. В автоклав порциями подавался ацетилен с начальным давлением 17—18 *атм*. Поглощение ацетилена происходило при 184—188°. После окончания реакции, перегонки с паром, сушки и вакуумной перегонки получено 42,5 *г* (73% от теорет.) винил-β-нафтилового эфира с константами: т. кип. 114° (5 *мм*); т. кип 147° (22 *мм*); т.пл. 34°;

n_D^{20}1,6172 (в состоянии переохлаждения); d_4^{20} 1,0612

Найдено %: C 84,44; 84,31; H 6,02; 6,08
$C_{12}H_{10}O$. Вычислено %: C 84,67; H 5,93

Найдено: M 169,03
$C_{12}H_{10}O$. Вычислено: M 170,21

Винил-β-нафтиловый эфир — белое кристаллическое вещество приятного запаха с т. пл. 34°; он способен сохраняться в состоянии переохлажденной жидкости.

2. Гидролиз винил-β-нафтилового эфира. В ампулу помещалась навеска винил-β-нафтилового эфира и 25 *мл* 2%-ной H_2SO_4; ампула запаивалась и нагревалась на кипящей водяной бане при встряхивании 2 *ч*. Затем в гидролизате определялось содержание ацетальдегида бисульфитным [1] или гидроксиламиновым методами [13]. Найдено эфира 98,76; 97,61%.

3. Синтез α-хлорэтил-β-нафтилового эфира. В трехгорлую колбу, снабженную термометром, мешалкой и обратным холодильником, помещено 10 *г* винил-β-нафтилового эфира в серном эфире. При хорошем перемешивании при —7° в реакционную колбу пропускался ток сухого HCl до насыщения системы, которое наступило через 5 *ч*. Реакционная смесь была перенесена в перегонную колбу и растворитель отсасывался в токе сухого азота. В колбе оставалось 11,65 *г* сухого белого, дымящего на воздухе порошка; т. пл. 18—20° (с разложением)

Найдено: M 206,0; 208,1
$C_{12}H_{11}OCl$. Вычислено: M 206,72

Найдено % титруемого H 100,21; 100,32 (0,1 N NaOH)

Найдено %: Cl 16,84; 16,94 (по Фольгардту)
Вычислено %: Cl 17,17

Найдено %: Cl 17,82; 17,85 (по Мору)
Вычислено %: Cl 17,17

Выход α-хлорэтил-β-нафтилового эфира 96,3% от теорет.

4. Превращения α-хлорэтил-β-нафтилового эфира. а) Распад. 10 *г* α-хлорэтил-β-нафтилового эфира нагревались до 100° в вакууме, в токе сухого азота. Сразу же начиналось бурное выделение HCl. Из остатка переосаждением метанолом выделено 7,3 *г* вещества, которое после высушивания в вакуум-эксикаторе плавилось при 196—197°

Найдено %: C 84,40; 84,29; H 5,82; 5,93
$(C_{12}H_{10}O)_2$. Вычислено %: C 84,71; H 5,88

Найдено: M 332,9; 329,7
$(C_{12}H_{10}O)_2$. Вычислено: M 340,42

Выход продукта 89% от теорет.

Димерный продукт, идентичный характеризованному, получался также с хорошим выходом при непродолжительном хранении α-хлорэтил-β-нафтилового эфира в атмосфере азота при +4 ° или при пропускании сухого аммиака через серноэфирный раствор α-хлорэтил-β-нафтилового эфира.

б) Взаимодействие с аммиаком в присутствии β-нафтола 5 *г* α-хлорэтил β-нафтилового эфира было растворено в абсолютном серном эфире и на холоду смешано с 5 *г* свежеперегнанного

β-нафтола. Смесь помещалась в колбу с обратным холодильником и через нее пропускался ток сухого аммиака до насыщения смеси. Поглощение аммиака сопровождалось разогреванием и выпадением объемистого осадка, который после стояния в течение ночи отфильтровывался, промывался водой от NH_4Cl и высушивался. Выделенные из фильтрата, после удаления растворителя, кристаллы были присоединены к общему продукту. Всего получено 6,12 *г* кристаллического вещества с т. пл. 173—174°

Найдено: *M* 294,7; 292,5
$C_{22}H_{16}O$. Вычислено: *M* 296,37

Найдено %: C 89,20; 89,09; H 5,52; 5,59
$C_{22}H_{16}O$. Вычислено %: C 89,16; H 5,61

Выделенный продукт представляет собой 4-метилдинафто-2',1'; 2,3; 1", 2"; 5,6-пиран, полученный с выходом 86% от теорет. Литературные данные [11]: т. пл. 173°, призматические кристаллы.

в) Взаимодействие с аммиаком в присутствии н. бутилового спирта. Реакция проводилась в условиях предыдущего опыта. После одночасового пропускания аммиака через смесь 8 *г* α-хлорэтил-β-нафтилового эфира и 6 *г* н. бутилового спирта осадок был отфильтрован, а из фильтрата разгонкой в вакууме выделено 2,2 *г* (69,2% от теорет.) бутилового ацеталя: т. кип. 183—183,5°; n_D^{20} 1,4076; d_4^{20} 0,8241. Литературные данные [14]: т. кип. 184—185°; n_D^{20} 1,4090; d_4^{20} 0,8267. Из осадка после отделения NH_4Cl и перекристаллизации выделено 4,3 *г* (75,4% от теорет.) метилдинафтопирана, который плавился при 172° и не давал депрессии с пробой чистого препарата.

г) Взаимодействие с этилатом натрия. К спиртовому раствору этилата натрия, полученному из 1,7 *г* металлического натрия, прибавляли по каплям 15 *г* α-хлорэтил-β-нафтилового эфира. Смесь разогревалась до 42°. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали серным эфиром и водой и высушивали. После переосаждения метанолом получено 3,2 *г* (25% от теорет.) продукта с т. пл. 196° и идентичного димеру винил-β-нафтилового эфира, охарактеризованному выше. В фильтрате после отгонки растворителя выпал кристаллический осадок, который после перекристаллизации плавился при 173° и не давал депрессии с чистым препаратом метилдинафтопирана. Выход его 5 *г*, что соответствует 47,5% от теорет. Разгонкой фильтрата выделено 1,3 *г* диэтилового ацеталя с т. кип. 103—103,5°; n_D^{20} 1,3804; выход 40,2% от теорет. Литературные данные для диэтилового ацеталя [14]: т. кип. 103—104°; n_D^{20} 1,3820; d_4^{20} 0,8254.

5. Взаимодействие винил-β-нафтилового эфира с фенолом. 10 *г* винил-β-нафтилового эфира и 5,8 *г* фенола были растворены в бензоле и помещены в колбу с мешалкой. После добавления 4 капель концентрированной HCl реакционная смесь разогревалась до 50°. Эту температуру поддерживали в течение 5 *ч*. После удаления растворителя при перегонке выделено обратно 3 *г* фенола (т. пл. 41°) и кристаллическое вещество, которое после перекристаллизации из спирта плавилось при 171° и оказалось описанным выше метилдинафтопираном, выделенным в количестве 7,19 *г*, что составляет 82% от теорет.

6. Получение β-нафтиловых ацеталей ацетальдегида. Этил-β-нафтиловый, циклогексил-β-нафтиловый и фенил-β-нафтиловый ацетали получены подобно бутил-β-нафтиловому ацеталю [15] с хорошими выходами путем взаимодействия β-нафтола с винилэтиловым, винилциклогексиловым и винилфениловым эфирами в присутствии концентрированной соляной кислоты. Характеристику полученных ацеталей см. в таблице.

ВЫВОДЫ

1. Получен и исследован винил-β-нафтиловый эфир. Найдены условия полного его гидролиза, которые могут быть рекомендованы для количественного определения концентрации винил-β-нафтилового эфира.

2. Синтезированы и охарактеризованы некоторые производные винил-β-нафтилового эфира, в том числе α-хлорэтил β-нафтиловый эфир, в котором показана количественная титруемость HCl разными способами.

3. Изучен распад α-хлорэтил-β-нафтилового эфира в разных условиях. Показано, что отнятие HCl сухим аммиаком сопровождается образованием продукта, по составу соответствующему димеру винил-β-нафтилового эфира; в среде спиртов это приводит к выделению метилдинафтопирана и диалкилового ацеталя, что доказывает образование в первую стадию смешанных алкилнафтиловых ацеталей. Предложены вероятные схемы этих превращений.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ЖОХ **21**, 631 (1951).
2. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ЖОХ **17**, 565 (1947); **20**, 1315 (1950).
3. W. Cocker, A. Lapworth, A. Walter, J. Chem. Soc. **1930**, 440.
4. J. Allard, Bull. Soc. Chim. France **7**, 751 (1947).
5. И. С. Симхаев и И. П. Цукерваник, Изв. АН УзССР, № 4, 28 (1948).
6. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ЖОХ **21**, 388, 394 (1951).
7. Герм. пат. 550495, 1929; С. А. **26**, 4825 (1932).
8. J. Braun, G. Kirschbaum, Ber. **53**, 1399 (1920).
9. А. Е. Фаворский и М. Ф. Шостаковский, ЖОХ **13**, 1 (1943).
10. L. Claisen, Ann. **237**, 271 (1886).
11. M. M. Delépine, C. r. **132**, 970 (1901); Bl. (3) 25, 578 (1902). H. H. Wenzke, J. A. Niewland, J. Am. Chem. Soc. **46**, 178 (1924).
12. L. Claisen, Ber. **19**, 3316 (1886).
13. М. Ф. Шостаковский и Е. Н. Прилежаева, ЖОХ, **17**, 1129 (1947).
14. М. Ф. Шостаковский и Н. А. Герштейн, ЖОХ **16**, 937 (1946).
15. М. Ф. Шостаковский, ЖОХ **20**, 615 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 3

А. В. БОГДАНОВА, М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и Г. К. КРАСИЛЬНИКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ВИНИЛАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ

СООБЩЕНИЕ 6. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА И ПРЕВРАЩЕНИЯ ВИНИЛЦИКЛОГЕКСИЛОВОГО ЭФИРА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Исследование превращений винилциклогексилового эфира интересно с точки зрения сравнения свойств простых виниловых эфиров, содержащих в своем составе алкиловый, циклогексиловый, декалиловый, фениловый и нафтиловый радикалы. В литературе имеются отдельные сведения о винилциклогексиловом эфире, касающиеся его получения [1,2] и некоторых превращений, полимеризации под влиянием $FeCl_3$ [3] и азонитрила изомасляной кислоты [4] и присоединения к нему сероводорода [5].

Предлагаемое сообщение посвящено изучению свойств винилциклогексилового эфира, проявляющихся в реакциях гидролиза, присоединения хлористого водорода, четыреххлористого углерода, спиртов и фенолов. Особенное внимание было уделено исследованию свойств α-хлорэтилциклогексилового эфира и продуктов взаимодействия винилциклогексилового эфира с четыреххлористым углеродом.

Полное гидролитическое расщепление винилциклогексилового эфира протекает под влиянием 2%-ной серной кислоты при комнатной температуре. Присоединение хлористого водорода происходит гладко при пониженной температуре [6] и сопровождается образованием α-хлорэтилциклогексилового эфира, выделяемого с хорошим выходом. α-Хлорэтилциклогексиловый эфир в чистом виде может сохраняться лишь в запаянных ампулах на холоду; с разбавителями [7] он может храниться и при комнатной температуре. В избытке воды α-хлорэтилциклогексиловый эфир количественно расщепляется на хлористый водород, ацетальдегид и циклогексанол.

Для сравнения действия аммиака на различные α-хлорэфиры эта реакция была проведена с α-хлорэтилциклогексиловым, α-хлорэтилбутиловым и α-хлорэтилфениловым эфирами. При действии сухого аммиака на α-хлорэтилциклогексиловый эфир он, аналогично хлорпроизводным винилалкиловых эфиров, отщепляет хлористый водород и образует дициклогексиловый ацеталь. α-Хлорэтилфениловый эфир при этом целиком распадается на хлористый водород и фенол. Известное в литературе обменное взаимодействие α-хлорэфиров с реактивом Гриньяра [8] протекает в нашем случае с бутилмагнийбромидом до образования соответствующих изогексиловых эфиров. Для сравнения эта реакция проведена на примерах α-хлорэтилциклогексилового, α-хлорэтилбутилового и α-хлорэтилфенилового эфиров.

Известно также, что простые виниловые эфиры взаимодействуют с четыреххлористым углеродом, образуя, в зависимости от отношений исходных веществ, продукты эквимолекулярного и полимерного присоединения [9] типа $CCl_3 - CH_2 - CHCl - OR$ и

$$CCl_3 - CH_2CHCl - OR \quad (I) \qquad \text{и} \qquad CCl_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle OR}{CH}\,[CH_2 - \underset{\displaystyle OR}{CH}]_n\,Cl. \quad (II)$$

Винилциклогексиловый эфир также реагирует с четыреххлористым углеродом и, в зависимости от условий, образует продукты типа (I) и (II) (табл. 1). 1,1,1,3-Тетрахлорпропилциклогексиловый эфир (I) в условиях вакуумной перегонки легко распадается, чем отличается от тетрахлоридов алкиловых и фенилового эфиров; поэтому в индивидуальном

Таблица 1

Взаимодействие винилциклогексилового эфира (вцгэ) с CCl_4 в присутствии перекиси бензоила

№ по пор.	Мол. отношение вцгэ с CCl_4	Начальная температура реакции в °C	Выход 1, 1, 3-трихлорпропилциклогексилового эфира в % от теорет.	Выход дициклогексилового ацеталя дихлоракролеина в % от теорет.	Выход полимерного продукта в % к исходной смеси
1	1 : 6	76	60	20,8	3,9
2	1 : 4	70	68	19,8	1,1
3	1 : 2	76	56	19,5	8,3
4	6 : 1	80	—	—	45,7

виде выделить его не удается. Образование (I) доказано получением их тетрахлорида-сырца и спирта смешанного циклогексилового ацеталя трихлорпропионового альдегида (III):

$$CCl_3 - CH_2 - CHCl - OC_6H_{11} + ROH \rightarrow CCl_3 - CH_2 - CH\begin{cases} OC_6H_{11} \\ OR \end{cases} \quad \text{(III)}$$

При перегонке в вакууме тетрахлорпропилциклогексиловый эфир отщепляет хлористый водород и образует 1,1,3-трихлораллилциклогексиловый эфир (IV), выделяемый с хорошим выходом

$$CCl_3 - CH_2 - CHCl - OR \rightarrow HCl + \underset{\text{(IV)}}{CCl_2 = CH - CHCl - OR}.$$

1,1,3-Трихлораллилциклогексиловый эфир — устойчивый продукт, его α-хлор-атом очень реакционноспособен и повторяет многие свойства α-хлора в α-хлорэтилалкиловых и α-хлорэтилфениловом эфирах. Способность вещества (IV) к гидролизу так велика, что навеску трихлораллилциклогексилового эфира можно количественно титровать раствором щелочи, а выделяющийся дихлоракролеин характеризовать в виде его производного:

$$CCl_2 = CH - CHCl - OC_6H_{11} + H_2O \rightarrow \underset{\text{(V)}}{CCl_2 = CH - CHO} + C_6H_{11}OH + HCl$$

1,1,3-Трихлораллилциклогексиловый эфир в реакциях со спиртами и алкоголятами образует смешанные алкилциклогексиловые ацетали дихлоракролеина:

$$CCl_2 = CH - CHCl - OC_6H_{11} + ROH \rightarrow \underset{\text{(VI)}}{CCl_2 = CH - CH\begin{cases} OR \\ OC_6H_{11} \end{cases}} + HCl$$

Эти соединения при нагревании диспропорционируют, образуя два симметричных ацеталя, а при гидролизе дают дихлоракролеин и соответ-

ствующие спирты

$$CCl_2 = CH - CH \begin{matrix} OC_6H_{11} \\ OR \end{matrix} + H_2O \rightarrow ROH + C_6H_{11}OH + CCl_2 = CH - CHO. \quad (VII)$$

Получаемые в соответствующих условиях продукты полимерного присоединения четыреххлористого углерода к винилциклогексиловому эфиру представляют собой светлые твердые полимеры с молекулярным весом в 5—7 тыс., содержащие хлор. Активирующая роль четыреххлористого углерода в этой реакции доказывается тем, что контрольные опыты, поставленные в этих же условиях, но без четыреххлористого углерода, не привели к образованию полимерного продукта.

Винилциклогексиловый эфир в присутствии следов соляной кислоты [10] легко вступает в реакцию со спиртами и фенолами, образуя смешанные ацетали (см. табл. 2), жидкости с приятным запахом, гидролизующиеся 2%-ной серной кислотой и диспропорционирующие при хранении и перегонке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный винилциклогексиловый эфир имел следующие константы: т. кип. 64° (35 *мм*); n_D^{20} 1,4541; d_4^{20} 0,8890.

Гидролиз винилциклогексилового эфира

В мерную колбу на 100 *мл* помещалась навеска винилциклогексилового эфира и 20 *мл* 2%-ной H_2SO_4. После 30-минутного встряхивания колбу наполняли водой до метки. Титрованием 0,1 *N* J_2 найдено CH_3CHO 100,64%.

Таблица 2

Продукты взаимодействия винилциклогексилового эфира со спиртами и фенолами

Ацеталь ацетальдегида	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Элементарный анализ, найдено в %: C	найдено в %: H	вычислено в %: C	вычислено в %: H	Выход в % от теорет.
Дициклогексиловый	134—135(12)	1,4672	0,9535	65,9	65,7	74,33 74,34	11,52 11,59	74,29	11,61	85,0
Циклогексилнафтиловый	165 (1)	1,5670	1,0726	82,2	80,2	79,71 79,63	8,23 8,28	79,99	8,23	60,0
Циклогексилфениловый	142—143(10)	1,4940	0,9972	64,3	64,3	75,99 75,95	9,72 9,81	76,32	9,15	56,0
Циклогексилэтиловый	61—62(13)	1,4560	0,9405	49,46	49,80	70,72 70,75	11,86 11,88	69,91	11,70	60,0

Взаимодействие винилциклогексилового эфира с хлористым водородом

40 *г* винилциклогексилового эфира насыщались сухим хлористым водородом при охлаждении до —5° [7]. Продукт перегонялся в вакууме в токе сухого азота; в результате выделено 37,9 *г* α-хлорэтилциклогекси-

лового эфира (73,6% от теорет.), т. кип. 82,5—83° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4598; d_4^{20} 1,0108; найдено *MR* 43,02; вычислено для C_8H_5OCl *MR* 43,45'; найдено *M* 155,9; 155,3; вычислено *M* 162,67.

α-Хлорэтилциклогексиловый эфир — дымящая на воздухе жидкость с резким запахом.

1. Гидролиз α-хлорэтилциклогексилового эфира

Навеска 0,2—0,3 *г* α-хлорэтилциклогексилового эфира, взятая в ампулу, помещалась в колбу с притертой пробкой, содержащую 25 *мл* дистиллированной воды, и разбивалась. Содержимое колбы тщательно перемешивалось и в нем проводились определения HCl и CH_3CHO. Титрованием 0,1 *N* NaOH найдено титруемого H 97,57; 98,00%.

Найдено %: Cl 21,00; 20,96 (по Фольгардту)
$C_8H_{15}OCl$. Вычислено %: Cl 21,12

Бисульфитным методом найдено CH_3CHO 98,73; 99,34%.

2. Взаимодействие α-хлорэфиров с аммиаком

а) α—Хлорэтилциклогексиловый эфир. 17 *г* α-хлорэтилциклогексилового эфира были помещены в колбу с обратным холодильником и газопроводной трубкой. Колба охлаждалась льдом. В колбу пропускали ток сухого NH_3 до насыщения, NH_4Cl отфильтровывали, промывали серным эфиром, высушивали. Получено 5,3 *г* NH_4Cl (теоретически 5,3 *г*). Из фильтрата перегонкой выделено 11,2 *г* (88,8 % от теорет.) продукта, имеющего константы: т. кип. 134—135° (12 *мм*); 140° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4672; n_D^{23} 1,4648; d_4^{20} 0,9535:; найдено *MR* 65,94; вычислено для $C_{14}H_{26}O_2$ *MR* 65,74

Найдено %: C 74,05; 74,34; H 11,53; 11,56
$C_{14}H_{26}O_2$. Вычислено %: C 74,29; H 11,61

Полученное вещество является дициклогексиловым ацеталем ацетальдегида: гидролизуется 2%-ной H_2SO_4 при комнатной температуре при встряхивании в течение 40 *мин*; найдено йодометрически CH_3CHO 96,70; 97,23%.

б) α-Хлорэтилбутиловый эфир. Отщепление проводилось, как описано выше. В результате получено 83% от теорет. дибутилацеталя с т. кип. 74° (14*мм*); n_4^{20} 1,4083; d_4^{20} 0,8250 [11]; NH_4Cl выделен с выходом 81%.

в) α-Хлорэтилфениловый эфир. Из 20 *г* α-хлорэтилфенилового эфира было получено 7,1 *г* NH_4Cl и 11,5 *г* (92% от теорет.) фенола с т. кип. 77—78° (16 *мм*); т. пл. 41°.

3. Взаимодействие α-хлорэтилциклогексилового эфира с этилатом натрия

В колбе, снабженной мешалкой, термометром и холодильником, к этилату натрия, полученному из 1 *г* металлического натрия в избытке C_2H_5OH, прибавляли по каплям 7 *г* α-хлорэтилциклогексилового эфира. Температура в колбе повышалась до 41°; фильтрат перегонялся в вакууме. После отгонки этилового спирта было выделено 6,5 *г* фракции с т. кип. 69—71° (17 *мм*), которая после двукратной перегонки имела т. кип. 71°

(17 *мм*); 62° (13 *мм*); n_D^{20} 1,4567; n_D^{15} 1,4580; d_4^{20} 0,9411; найдено *MR* 49,46; вычислено для $C_{10}H_{20}O_2$ *MR* 49,80; найдено *M* 170,13; 169,71; вычислено *M* 172,27

Найдено %: C 70,72; 70,75; H 11,86; 11,88
$C_{10}H_{20}O_2$. Вычислено %: C 69,92; H 11,70

Выделенный продукт представлял собой этилциклогексиловый ацеталь; выход 74,1% от теорет.

4. Взаимодействие α-хлорэфиров с бутилмагнийбромидом

а) α-Хлорэтилциклогексиловый эфир. В колбу, снабженную холодильником, мешалкой, термометром 15 *г* α-хлорэтилциклогексилового эфира, по каплям прибавляли к эквимолекулярному количеству бутилмагнийбромида, полученному из 2,25 *г* Mg и 14,1 *г* C_4H_9Br. Перемешивание продолжалось еще час., смесь оставлялась на ночь и затем разлагалась 10%-ной HCl. Органический слой был отделен, промыт водой и высушен над $CaCl_2$. После удаления растворителя и перегонки в вакууме выделено 11,2 *г* фракции с т. кип. 98—105° (16 *мм*), которая после очистки имела следующие константы: т. кип. 104—105° (16 *мм*); n_D^{20} 1,4408; d_4^{20} 0,8533; найдено *MR* 57,08; вычислено для $C_{12}H_{24}O$ *MR* 57,06; найдено *M* 180,00; 176,1; вычислено *M* 184,31

Найдено %: C 77,98; 77,80; H 13,10; 13,05
$C_{12}H_{24}O$. Вычислено %: C 78,18; H 13,10

Выделенный продукт является изогексилциклогексиловым эфиром; выход 60% от теорет.

б) α-Хлорэтилбутиловый эфир. В описанных выше условиях из 17 *г* α-хлорэтилбутилового эфира было получено 14,6 *г* (74,6% от теорет.) изогексилбутилового эфира с т. кип. 65° (15 *мм*); n_D^{20} 1,4088; d_4^{20} 0,7860; найдено *MR* 50,73; вычислено для $C_{10}H_{22}O$ *MR* 50,12.

в) α-Хлорэтилфениловый эфир. Из 15 *г* α-хлорэтилфенилового эфира в аналогичных условиях было выделено 14,3 *г* (80,4% от теорет.) изогексилфенилового эфира с т. кип. 86° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4901; d_4^{20} 0,9228; найдено *MR* 55,86; вычислено для $C_{12}H_{18}OF_3$ *MR* 55,92; найдено *M* 170,4; 171,5; вычислено *M* 178,28

Найдено %: C 81,22; 81,34; H 10,10; 10,00
$C_{12}H_{18}O$. Вычислено %: C 80,90; H 10,10

Взаимодействие виницилогексилового эфира с четыреххлористым углеродом

(молекулярное отношение 1 : 4)

В колбу, снабженную термометром и мешалкой, была помещена смесь из 61,4 *г* (0,4 *мол*) CCl_4, 12,6 *г* (0,1 *мол*) винилциклогексилового эфира и 1,1 *г* перекиси бензоила. При перемешивании реакционная смесь нагревалась до 70°. Реакция протекала с разогреванием до 88°, и при этой температуре реакционная смесь оставлялась еще на 2 *ч*. После охлаждения отгоняли в токе сухого азота избыток CCl_4, и остаток перегоняли в вакууме. Выделено 16,69 *г* фракции I с т. кип. 106° (4 *мм*); 3,07 *г* фракции II с т. кип. 152—153° (4 *мм*) и 3,93 *г* твердого остатка. Фракция I имела: n_D^{20} 1,5040; d_4^{20} 1,2412; найдено *MR* 58,08; вычислено для $C_9H_{13}OCl_3F$ *MR* 57,34; найдено *M* 239,2; 233,6; вычислено *M* 243,57

Найдено %: C 44,52; 44,56; H 5,36; 5,32
$C_9H_{13}OCl_3$. Вычислено %: C 44,36; H 5,36

Выделенное вещество является 1,1,3-трихлораллилциклогексиловым эфиром; выход его 68% от теорет.

Фракция II имела n_D^{20}1,4987; d_4^{20} 1,1292; найдено *MR* 79,98; вычислено для $C_{15}H_{24}O_2Cl_2F$ *MR* 79,62.

Найдено %: C 59,06; 58,93; H 7,84; 7,90; Cl 22,66; 22,44
$C_{15}H_{24}O_2Cl_2$. Вычислено %: C 58,60; H 7,81; Cl 23,13

Выделенное вещество представляло собой дициклогексиловый ацеталь дихлоракролеина; выход 19,8% от теорет. Полимер, выделенный из остатка в количестве 1,5 *г*, содержал Cl.

а) Титрование трихлораллилциклогексилового эфира 0,1 *N* NaOH. Навеска эфира с избытком дистиллированной воды запаивалась в ампулу, которая нагревалась в течение часа до 90°. Затем содержимое ампулы переносилось в колбу на 200 *мл*, разбавлялось водой и титровалось 0,1 *N* NaOH. Найдено титруемого водорода 98,6; 96,62%.

б) Взаимодействие 1,1,3-трихлораллилциклогексилового эфира с алкоголятом натрия. К алкоголяту натрия, полученному растворением 1,51 *г* металлического Na в избытке C_2H_5OH, при перемешивании прибавляли по каплям 16 *г* трихлораллилциклогексилового эфира. Выделено 3,90 *г* NaCl (100% от теорет). Фильтрат перегонялся в вакууме. Получены фракция I 41—47° (2 *мм*); 1,5 *г*; фракция II. с т. кип. 100—112,5° (2 *мм*); 7,6 *г*; фракция III с т. кип. 124—153° (2 *мм*); 3,1 *г* и остаток — 4,5 *г*.

Из фракции I выделен продукт с т. кип. 46—47° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4509; d_4^{20} 1,1482; найдено *MR* 47,65; вычислено для $C_7H_{12}O_2Cl_2F$ *MR* 47,08, являющийся диэтиловым ацеталем дихлоракролеина.

Из фракции II выделено 6,6 *г* вещества с 111,5—112,5° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4647; d_4^{20} 1,1212; найдено *MR* 63,62; вычислено для $C_{11}H_{18}OCl_2F$ *MR* 63,35; найдено *M* 247,1; 248,3; вычислено *M* 253,19

Найдено %: C 52,68; 52,62; H 7,20; 7,26; Cl 27,08; 27,38
$C_{11}H_{18}OCl_2$. Вычислено %: C 52,18; H 7,16; Cl 28,00

Продукт представлял собой циклогексилэтиловый ацеталь дихлоракролеина; выход его 39,6% от теорет. При гидролизе дициклогексилового ацеталя получен дихлоракролеин, выделенный в виде семикарбазона, который плавился при 164,5—165° и не давал депрессии с чистым препаратом.

Фракция III после очистки имела с т кип. 139—140° (2 *мм*); n_D^{20}1,4923; d_4^{20}1,1262; найдено *MR* 79,12 и являлась дициклогексиловым ацеталем дихлоракролеина, полученным в количестве 2,7 *г* (25% от теорет.) и охарактеризованным выше.

в) Взаимодействие 1,1,1,3-тетрахлорпропилциклогексилового эфира с этилатом натрия. К 16 *г* 1,1,1,3-тетрахлорпропилциклогексилового эфира-сырца при перемешивании прибавлялось эквимолекулярное количество этилата натрия, растворенного в этиловом спирте. Реакционная смесь разогревалась до 32—35°. Смесь оставлялась на ночь. После отделения осадка NaCl (2,7 *г*, 81% от торет.) фильтрат перегонялся в вакууме. Выделены основные фракции: фракция I с т. кип. 64,5° (3 *мм*); 5,3 *г* (57,3% от теорет.); n_D^{20} 1,4519; d_4^{20} 1,1972; найдено *MR* 52,94; вычислено для $C_7H_{13}O_2Cl$ *MR* 52,41. Выделенный продукт являлся диэтиловым ацеталем трихлорпропионового альдегида, описанным нами ранее [9]. Литературные данные:

т. кип. 80—81° (9 *мм*) n_D^{20}1,4450; d_4^{20}1,1836; фракция II 68 *г* (37,4% от теорет.) с т. кип. 122—122,5° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4770; d_4^{20} 1,1882; найдено *MR* 68,72; вычислено для $C_{11}H_{19}O_2Cl_3$ *MR* 68,68; найдено *M* 281,3; 280,2; вычислено *M* 289,65

Найдено %: C 46,42; 46,34; H 6,66; 6,62; Cl 35,90; 35,61
$C_{11}H_{19}O_2Cl$. Вычислено %: C 45,95; H 6,61; Cl 36,72

Фракция II представляет собой этилциклогексиловый ацеталь трихлорпропионового альдегида.

В небольших количествах были выделены также диэтиловый ацеталь [(т. кип. 53—56° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4500] и дициклогексиловый ацеталь [т. кип. 162—166° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4950] дихлоракролеина, охарактеризованные выше.

Взаимодействие винилциклогексилового эфира с четыреххлористым углеродом

(молекулярное отношение 6 : 1)

В реакционную колбу помещалось 22,68 *г* винилциклогексилового эфира, 4,62 *г* CCl_4 и 0,5 *г* перекиси бензоила. Смесь нагревалась до 68°. Реакция протекала с разогреванием до 86°, эта температура поддерживалась в течение 2 *ч*. После отгонки избытка CCl_4 полимер был дважды переосажден метанолом и высушен в вакууме (9,45 *г*, 42% от теорет.). Получен твердый полимер, светло-желтого цвета, растворимый в серном эфире, ацетоне, бензоле и не растворимый в метаноле и этаноле; содержит хлора ~1%.

Найдено %: C 75,72; 75,79; H 11,08; 11,03
$C_8H_{14}O$. Вычислено %: C 76,13; H 11,18

Найдено *M* 7226; 8065

Взаимодействие винилциклогексилового эфира со спиртами и фенолами

Эквимолекулярные количества винилциклогексилового эфира и соответствующего спирта или фенола в присутствии следов концентрированной HCl [1] взаимодействуют с небольшим разогреванием, образуя с хорошим выходом смешанные ацетали, характеристика которых помещена в табл 2.

ВЫВОДЫ

1. Найдены условия гидролитического расщепления винилциклогексилового эфира, взаимодействия его с хлористым водородом, четыреххлористым углеродом, спиртами и фенолом. Выделенные продукты охарактеризованы, строение их доказано гидролизом и реакциями обмена.

2. Изучены некоторые свойства и превращения α-хлорэтилциклогексилового 1, 1, 1, 3-тетрахлорпропилциклогексилового и 1, 1, 3-трихлораллилциклогексилового эфиров, поведение которых во многих реакциях является аналогичным, благодаря наличию в их молекулах α-хлор-атома

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Герм. пат. 525,188; 550,495; 559,523; Англ. пат. 341,074; Ам. пат. 1,941,108, 1932.
2. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн и З. С. Волкова, Изв. АН СССР, ОХН 1952, 471.

3. М. Ф. Шостаковский и Б. И. Михантьев, Изв. АН СССР, ОХН **1953**, 1056.
4. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 1085.
5. М. Ф. Шостаковский и Е. Н. Прилежаева, Изв. АН СССР, ОХН **1953**, 303.
6. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ЖОХ **17**, 565 (1947).
7. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 162.
8. J. L. Hamonet, Bull. (4), 3, 254 (1906); C. r. **138**, 813 (1904); A. C. Bottomley, A. Lapworth, A. Walton, J. Chem. Soc. **1930**, 2215, W. A. Bonner, J. Am. Chem. Soc. **69**, 183 (1947); L. Malm, L. Summers, J. Am. Chem. Soc. **73**, 362 (1951); И. И. Лапкин и Д. М. Лапкина, ЖОХ **21**, 108 (1951); **22**, 1602 (1952); L. Summer, W. W. Bakke, Proc. N. Dakota Acad. Sci. **7**, 22 (1953); C. A. **48**, 13646 (1954).
9. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, М. М. Зверов и Г. И. Плотникова, Изв. АН СССР **1956**, 1236.
10. М. Ф. Шостаковский и Н. А. Герштейн, ЖОХ **16**, 937 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 3

Н. И. ШУЙКИН, Н. Г. БЕРДНИКОВА и Л. К. КАШКОВСКАЯ

ПРЕВРАЩЕНИЯ ТОЛУОЛА И ЭТИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЬГЛИНОЗЕМНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА В ПРОТОЧНОЙ СИСТЕМЕ

При изучении поведения некоторых ароматических углеводородов в присутствии платино- и никельглиноземных катализаторов при повышенных температуре и давлениях водорода нами было показано [1], что в этих условиях они претерпевают ряд разнообразных превращений. В развитие этих первых наблюдений нам представлялось интересным изучить поведение толуола и этилбензола в присутствии никельглиноземного катализатора при повышенных температурах и давлениях водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения в чистом виде, толуол и этилбензол были предварительно перегнаны на ректификационной колонке эффективностью в 42 теоретических тарелки при 759 *мм*; они обладали следующими свойствами: толуол — т. кип. 110,5°; n_D^{20} 1,4968 и d_4^{20} 0,8666; этилбензол — т. кип. 136,2°; n_D^{20} 1,4960 и d_4^{20} 0,8672.

Методика эксперимента и исследования продуктов катализа были нами описаны ранее [2,3].

Катализ толуола

Исследование превращений толуола проводилось в присутствии образцов мелкодисперсного никеля (1, 10, 20 и 30% Ni), отложенного на активированной окиси алюминия, при 460° с объемной скоростью 0,5 $ч^{-1}$ как при повышенном (25 и 50 *атм*), так и атмосферном давлениях водорода. Молярное отношение водорода к исходному толуолу во всех опытах было одинаковым и составляло приблизительно 5 : 1. В каждый опыт мы брали 200 *мл* толуола, а для четкого фракционирования — 100 *мл* катализата. Результаты, полученные при катализе толуола, приведены в табл. 1.

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что при катализе толуола в присутствии образцов 10, 20 и 30%-ного никельглиноземного катализатора происходит гидрогенолиз метильной группы с образованием бензола. Наряду с этой основной реакцией наблюдается образование ксилолов, которые были изолированы в результате четкой ректификации катализатов во фракциях, выкипающих в пределах 136,5—146,5°. При окислении ксилольных фракций, по Ульману [4], были получены кристаллические кислоты. Разделением их по методу, описанному Молдавским с сотрудниками [5], были выделены кислоты: бензойная (т. пл. 121°, незначительное количество), фталевая (т. пл. 190°), изофталевая (температура плавления метилового эфира 65°) и терефталевая (температура плавления метилового эфира 140°), что говорит о наличии в ксилольных фракциях всех трех изомерных ксилолов. Состав ксилольных фракций, выделенных из катализатов опытов 1, 2 и 3, приведен в табл. 2.

Таблица 1

Свойства катализатов толуола

№ опыта	Содержание Ni в катализаторе в %	Давление H_2 в *атм*	Выход катализата в вес. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание в катализате в вес. %			Состав газа в % (НТД)	
						неизмененного толуола	бензола	ксилолов	H_2	C_nH_{2n+2}
1	30	25	89,8	1,4966	0,8622	59	35,4	2,6	68	32
2	30	50	80,7	1,4946	0,8557	58,3	36,2	2,5	—	—
3	20	25	89,7	1,4965	0,8684	41,5	33,4	2,1	68	32
4	20	50	85,5	1,4950	0,8661	43,5	31,5	2,0	—	—
5	10	25	88,6	1,4959	0,8630	68,8	26,4	1,8	67	33
6	10	50	84,5	1,4956	0,8641	65,9	29,5	1,6	63	37
7	10	1	96,1	1,4965	0,8632	90,7	5,8	0,5	95	5
8	1	25	99,6	1,4970	0,8638	95,6	0,8	0,6	100	—
9	1	50	99,0	1,4965	0,8642	95,7	0,8	0,5	100	—

Одновременно имеют место и более глубокие превращения толуола с образованием небольшого количества цикланов (метилциклопентана и циклогексана), которые обнаружены методом комбинационного рассеяния в соединенной головной фракции с т. кип. 63—76,5°; d_4^{20} 0,7105; n_D^{20} 1,4001. При снижении в катализаторе содержания мелкодисперсного никеля с 30 до 1% происходит резкое уменьшение глубины превращения толуола (табл. 1, опыты 1 и 8).

Представляло интерес сравнить результаты катализа толуола под давлением водорода с результатами контактных превращений его под обыкновенным давлением. Специальными опытами было установлено, что при 460° под обыкновенным давлением в присутствии 10%-ного никельглиноземного катализатора наблюдается лишь слабо выраженный гидрогенолиз толуола; при проведении с объемной скоростью 0,5*ч*$^{-1}$ 5,8% толуола превращаются в бензол (табл. 1, опыт 7), тогда как в этих же условиях под давлением водорода 25 *атм* образуется 26,4% бензола. Из сравнения этих данных отчетливо видна роль давления, благоприятствующего разрыву боковой связи с образованием бензола. Таким образом, часть толуола в принятых нами условиях претерпевает превращения по следующей схеме:

$$C_6H_5-CH_3 \xrightarrow[-CH_4]{H_2} C_6H_6 \xrightarrow{H_2} C_6H_{12} \longrightarrow C_5H_9-CH_3$$

$$2\,C_6H_5-CH_3 \rightleftharpoons C_6H_6 + C_6H_4\,(CH_3)_2\text{-}m, o, p$$

Таблица 2

Состав ксилольных фракций на основании окисления их по Ульману

№ опыта	Пределы выкипания фракции в °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Взято для окисления в *г*	Содержание ксилолов в %		
					m-ксилола	*p*-ксилола	*o*-ксилола
1	137,0—146	1,4965	0,8647	2,6	47,0	30,0	15,0
2	136,5—145	1,4970	0,8652	2,5	53,0	29,6	11,2
3	137,0—146,5	1,4965	0,8650	2,1	54,5	28,0	9,8

При этом мы не исключаем возможности образования ксилолов не только в результате перемещения метильных групп из одного бензольного ядра в другое, но и вследствие метилирования молекулы толуола возникающими на поверхности катализатора метиленовыми радикалами, источником которых является метиленовый распад цикланов:

$$\text{(H)} \rightarrow \text{(цикло-}C_5\text{)}-CH_3;\quad n-CH_2''$$

$$C_6H_5CH_3 + CH_2'' \longrightarrow C_6H_4\,(CH_3)_2$$

Катализ этилбензола

Опыты с этилбензолом проводились в тех же условиях, что и с толуолом. Свойства катализатов этилбензола приведены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства катализатов этилбензола

№ опыта	Содержание Ni в катализаторе в %	Давление H_2 в *атм*	Выход катализата в вес. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание в катализате в вес. %			Состав газа в % (НТД)	
						неизмененного этилбензола	бензола	толуола	H_2	C_nH_{2n+2}
1	30	20	71,5	1,4980	0,8685	21,3	48,5	26,7	81,7	18,3
2	30	30	78,5	1,4980	0,8680	33,5	41,2	22,3	—	—
3	30	50	80,7	1,4960	0,8651	38,2	39,8	18,5	—	—
4	20	25	73,8	1,4980	0,8682	27,0	48,0	22,0	—	—
5	10	25	74,1	1,4980	0,8685	43,5	33,4	19,8	82,17	16,43
6	10	50	73,8	1,4960	0,8643	49,4	31,5	15,6	83,3	16,6
7	10	атмосферное	97,9	1,4985	0,8698	83,7	8,3	5,0	95,5	4,5
8	1	25	98,9	1,4970	0,8658	96,2	0,8	—	100,0	—
9	1	50	98,3	1,4975	0,8666	96,1	0,9	—	100,0	—
10 (чистая Al_2O_3)	0	50	98,3	1,4980	0,8669	95,6	1,4	—	98,7	1,2

Из данных табл. 3 следует, что снижение содержания никеля в катализаторе с 30 до 1% приводит к практически полной неспособности его проводить реакцию деалкилирования, как и в случае катализа толуола. Повышение давления до 25 *атм* (табл. 3, опыты 5 и 7) приводит к значительному увеличению продуктов полного и частичного деалкилирования этилбензола. Дальнейшее увеличение давления до 50 *атм* уже не оказывает существенного влияния на характер и глубину превращений этилбензола. Специальными опытами было установлено, что при 460° под давлением в 50 *атм* в присутствии одной активированной окиси алюминия имеют место лишь незначительные изменения этилбензола.

Основная масса катализатов этилбензола, полученных в условиях повышенного давления водорода в присутствии катализаторов, содержащих 20 и 30% Ni, состояла из бензола и толуола. Как и при катализе толуола, в данном случае имели место и более глубокие превращения этилбензола с образованием заметных количеств ксилолов (приблизительно 0,5—0,1% в опытах 1—6) и низкокипящих фракций 63—78° и 81—105°. Выход головной фракции, кипящей при 63—78°, из катализата опытов, проведенных

при 25 *атм*, составлял 0,2—0,3% на катализат, а при 50 *атм* он достигал 0,5—0,6%.

Для детального исследования, из катализатов, полученных в опытах 1, 2, 3, были выделены головные фракции, выкипающие в пределах 63—78° (753 *мм*), которые были затем объединены (4,5 *г*); эта соединенная фракция имела n_D^{20} 1,4650; d_4^{20} 0,8215 и содержала 40% бензола. После удаления бензола адсорбцией на силикагеле, оставшаяся деароматизированная часть этой фракции имела n_D^{20} 1,4115; d_4^{20} 0,7507 и анилиновую точку 36,5, что позволяет предположить наличие в ней метилциклопентана, циклогексана и, вероятно, гексанов.

Промежуточные фракции катализатов опытов 1, 2 и 3 (табл. 3), выкипающие в пределах 81—105°, были также объединены. Свойства этой соединенной фракции (n_D^{20} 1,4850 и d_4^{20} 0,8357) давали основание предполагать, что в состав ее входят бензол, толуол и некоторое количество метилциклогексана. Для доказательства этого предположения соединенная фракция с т. кип. 81—105° была подвергнута дегидрогенизационному катализу, по Зелинскому, в присутствии Pt-угля, содержащего 4,5% Pt. При этом был получен катализат с n_D^{20} 1,4980, содержавший толуол; отсюда следует, что в состав этой фракции в качестве одного из компонентов входит метилциклогексан.

Полученные при фракционировании катализатов опытов 1, 2, 3 остатки были объединены. Последующей разгонкой их при 753 *мм* были выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 147—165°; 2,8 *г*; n_D^{20} 1,4960; d_4^{20} 0,8639

Фр. II, т. кип. 165—173°; 2,5 *г*; n_D^{20} 1,5020; d_4^{20} 0,8693

Фр. III, т. кип. 173—185°; 1,8 *г*; n_D^{20} 1,4990; d_4^{20} 0,8647

При окислении этих фракций щелочным раствором перманганата калия были получены изофталевая и терефталевая кислоты, в результате разделения которых по методу, описанному Молдавским с сотрудниками [5], удалось установить присутствие во фракции I 1-метил-3-этилбензола и 1-метил-4-этилбензола, а во фракции III 1,3- и 1,4-диалкилбензолов.

Результаты исследования катализатов дают основание предположить следующую схему превращений этилбензола в присутствии образцов никельглиноземного катализатора:

В принятых условиях основным превращением этилбензола является частичный и полный гидрогенолиз (деалкилирование) его боковой группы с образованием толуола и бензола.

ВЫВОДЫ

1. Изучены превращения толуола и этилбензола в присутствии образцов никельглиноземного катализатора с различным содержанием Ni при 460° и 25 и 50 *атм* давления водорода.

2. Найдено, что при снижении содержания никеля в катализаторе с 30 до 1% наблюдается практически полное устранение реакций переалкилирования и гидрогенолиза боковых цепей толуола и этилбензола.

3. Превращения толуола и этилбензола в присутствии образцов никельглиноземного катализатора, содержащих 30, 20 и 10% восстановленного никеля, сопровождаются образованием продуктов полного и частичного деалкилирования в результате гидрогенолиза боковых цепей и синтезом ксилолов и метилэтилбензолов (из этилбензола) гидрированием бензольного ядра до циклогексана и изомеризацией последнего в метилциклопентан.

4. Показано, что степень превращения углеводородов в одинаковых условиях (давление 25 *атм* и 460°) растет с увеличением их молекулярного веса: у толуола она составляет 38%, у этилбензола достигает 76%.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин и Н. Г. Бердникова, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 109.
2. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 879.
3. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 269.
4. F. Ullmann, J. B. Uzbachian, Ber. 36, 1797 (1903).
5. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер и М. В. Кобыльская, ЖОХ 7, 167 (1937).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1957, № 3

В. П. ИВАНОВ

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ РАСПАД

Доклад на общем собрании Отделения химических наук АН СССР
Москва, 23 ноября 1956 г.

Свойства высокомолекулярного вещества — целлюлозы — зависят от химического строения ее молекулы (строение элементарного звена), типа связи между этими звеньями, числа звеньев, а также от упаковки цепных молекул в реальном препарате целлюлозы. В настоящем сообщении рассматриваются накопленные экспериментальные данные с точки зрения обоснованности общепринятого представления о строении молекулы, возможных отклонениях, о числе глюкозных звеньев в цепи целлюлозы и о распаде молекулы целлюлозы в разных условиях. Химические, поляриметрические, кинетические и статистические исследования показали, что глюкозные звенья связаны в цепь молекулы целлюлозы 1,4-β-глюкозидными связями [1].

Сделанные при расчетах допущения и воспроизводимость экспериментальных данных позволяли оценивать этот вывод только с точностью до 1%. Уточнение математической обработки экспериментальных данных позволило ряду исследователей оценивать наличие 1,4-β-глюкозидных связей с точностью до 0,1% [2]. Это означает, что нельзя пока точно оценить природу одной глюкозидной связи из 1000. Тем не менее даже незначительные химические изменения молекулы заметно меняют свойства целлюлозы [3—12].

К 1941 г. установилось общее мнение, что целлюлоза в различных препаратах, как правило, имеет наибольшую степень полимеризации (P) ~ 3000 [13—17]. Интенсивные исследования определения степени полимеризации, фракционирования, окислительного и термического распада, химического состава различных целлюлоз показали, что средняя степень полимеризации целлюлозы достигает 5000—15 000 (табл. 1). Число связей, по крайней мере в количестве 0,1%, оставшихся не доказанными, представляет собой более слабые и, следовательно, весьма реакционноспособные связи, оказывающие существенное влияние на химические превращения целлюлозы и их физические свойства. Высокая химическая и термическая чувствительность [11] слабых связей затрудняет их определение и часто вызывает сомнение в их существовании.

Формула химического строения молекулы целлюлозы в виде плоской проекции, предложенная в 1929 г. Хавортсом [25], дает наилучшее приближение к основным экспериментальным данным. Однако развитие науки и промышленности за последние 15 лет вызвало многочисленные работы по уточнению строения молекулы целлюлозы. Подтверждением наличия слабых мест в цепной молекуле целлюлозы являются следующие факты и расчеты на их основе.

1. Значительное отклонение зависимости распределения неоднородности (u) по молекулярному весу от степени полимеризации для экспериментальных и расчетных данных для гетерогенного и гомогенного гидролиза [5] (фиг. 1).

Таблица 1

Степень полимеризации различных целлюлоз

№ по пор.	Система	Вид целлюлозы	Метод	Степень полимеризации	Год	Исследователи
1	Целлюлоза — медноаммиачный раствор	Хлопок	По вязкости, химическое удаление O_2	4000—4500	1940	Голова, Николаева [18]
2	То же	Хлопок	По вязкости химическое и вакуумное удаление O_2	10 000—15 000	1945	Голова, Иванов [19]
3	Целлюлоза — куприэтилендиамин	Хлопок	Осмометрический и по вязкости	6200	1953	Марк [20]
4	Целлюлоза — медноаммиачный раствор	Хлопок	Ультрацентрифугальный	5200	1953	Ньюман, Лоэб, Конрад [21]
	Целлюлоза — куприэтилендиамин			5200		
5	Нитроцеллюлоза—ацетон	Хлопок	Светорассеяние и по вязкости	13 000 (высшая фракция)	1953	Доти, Шнейдер, Холтцер [22]
6	Нитроцеллюлоза—ацетон	Хлопок оранжерейный (без доступа солнечного света)	Ультрацентрифугальный	8300	1954	Майергофф [23]
7	Целлюлоза—куприэтилендиамин	Хлопок, китайская трава, лен	То же	4500—5000	1955	Маркс [24]
8	Нитроцеллюлоза—ацетон	Целлюлоза из березы	По вязкости	5500	1956	Таймел [4]

2. Присутствие резких максимумов на кривых распределения массы целлюлозы по степени полимеризации, иллюстрируемое табл. 2

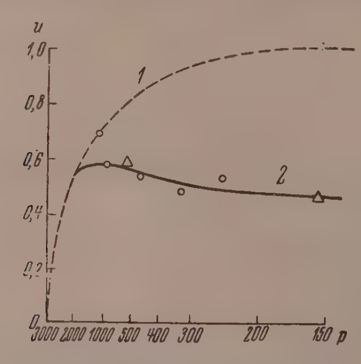
3. Резкое различие в скоростях кислого гидролиза целлюлозы (до 10 000 раз) в начальный и последующий периоды [26], иллюстрируемое фиг. 2.

4. Расхождение экспериментальных и расчетных кривых для молекулярного распределения массы для гомогенно (в H_3PO_4) и гетерогенно (в $KHSO_4$) гидролизованных целлюлоз, иллюстрируемое фиг. 3 и 4 [5]. Аналогия в поведении гидролизованных в гомогенных и гетерогенных условиях целлюлоз указывает, что слабые связи принадлежат цепной молекуле.

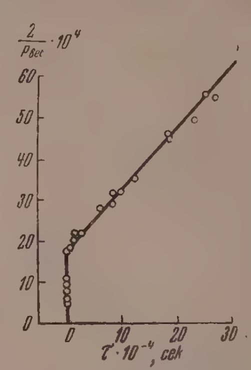
5. Статистическая обработка электронно-микроскопических данных по длинам обрывков фибрилл, полученных при гидролизе, показала наличие

максимума при длине 2300 Å, соответствующей цепи из 450 глюкозных звеньев [27—29].

6. Деполимеризация гелевых растворов нитроцеллюлозы посредством ультразвука привела к установлению максимумов на кривой распределе-



Фиг. 1. Распределение неоднородности: *1* — статистическое (связи однородны): Δ — целлюлозы, гидролизованной в гомогенной среде (в H_3PO_4 при 29°); ∘ — целлюлозы, гидролизованной в гетерогенной среде в $KHSO_4$; *2* — расчетная кривая при учете слабых связей



Фиг. 2. Гидролиз в 0,1 *N* H_2SO_4 при 50° египетского хлопка, регенерированного из медноаммиачного раствора

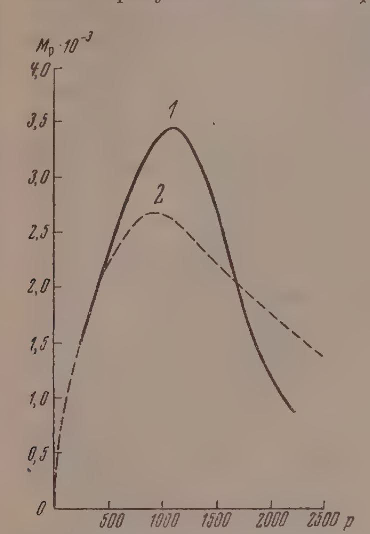
ния, отвечающего степени полимеризации 1000. Этот максимум сохраняется и увеличивается с продолжительностью обработки [30].

Таблица 2

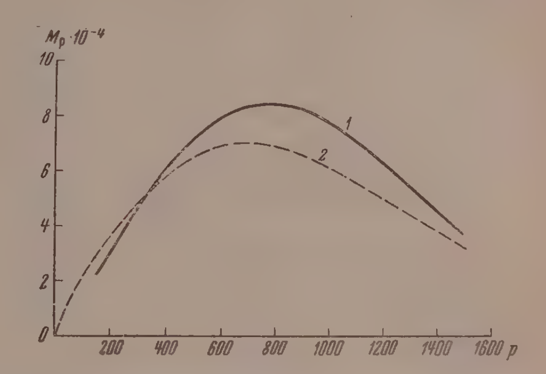
Распределение массы целлюлозы по данным фракционирования

№ по пор.	Исходная целлюлоза	Число максимумов	Степень полимеризации для максимумов	Год	Исследователи
1	Нативная хлопковая целлюлоза, гидролизованная в H_3PO_4	2	500—1000	1942	Шульц, Хуземан [5]
2	Хлопковый линтер	1	1500	1951	Таймел, Парвес [6]
3	Мерсеризованный линтер	1	1100		
4	Метилированный линтер	1	800		
5	Буковая целлюлоза	1	1500	1951	Асаока, Судзуки, Кудо [7]
6	То же	1	900		
7	Эвкалиптовая целлюлоза	3	500, 1000, 1500	1949 1951	Коен [8] Эмери и Коен [9] Шульц, Коммерлинг [10]
8	Буковая целлюлоза	2	500, 1000	1953	Бандель [11]
9	Хлопковая »	2	500, 1000		
10	Сульфитная целлюлоза из сосны	1	1000	1953	Ланг [12]
11	Алкалицеллюлоза из древесины сосны	1	500	1956	Таймел [4]
12	Целлюлоза из березы	1	3000		
13	Холоцеллюлоза из древесины березы	1	3500		

Происхождение слабых связей связывают, во-первых, с биоструктурой [29] и, во-вторых, с возникновением слабых связей в процессе изолирования целлюлозы от спутников [26, 31]. Шульц и Хуземан полагают, что слабые связи образуются в момент формирования целлюлозы в растении путем включения в цепь пентозных остатков, образующихся декарбоксилированием кислот [5]. Действительно, в различных целлюлозах найдены *d*-ксилоза и *l*-арабиноза в небольших количествах, в целлюлозе из



Фиг. 3. Распределение массы для гомогенно-гидролизованной целлюлозы (в H_3PO_4): *1* — экспериментальные данные; *2* — расчетные данные, принимая статистический гидролитический распад глюкозидных связей



Фиг. 4. Распределение массы для гетерогенно-гидролизованной целлюлозы в $KHSO_4$: *1* — экспериментальные данные; *2* — расчетные данные, принимая статистический гидролитический распад глюкозидных связей

твердых пород древесины 0,33 и 0,008 соответственно, но в хлопковой целлюлозе пентозы не найдены [31—34]. Поэтому не исключена возможность присутствия в молекулярных цепях древесных целлюлоз слабых связей за счет включения пентозных структурных единиц.

Изучение окислительных превращений целлюлозы привело нас к выводу, что небольшая часть 1,4-β-глюкозидных связей может быть ослаблена вхождением в глюкозное звено карбонильных и карбоксильных групп [31]. Присутствие карбоксильных групп в количестве 7—14 на 10 000 глюкозных остатков в наилучше очищенных целлюлозах установлено различными авторами [26, 35, 36]. Нами показано, что во всех случаях окисления целлюлозы карбоксильные группы образуются в положении 2, 3, 6 [37—40]. Исследование [31] полученной нами-D″-метокси-D-гидрооксиметилдигликолевой кислоты [1]

COOH, H, CH₂OH — C — O — C(COOH)(H)(OCH₃) (I)

показало, что ее гидролиз протекает более легко, чем обычной глюкозидной связи. Поэтому мы относим к слабым местам, по отношению к кислому гидролизу, глюкозные звенья цепи молекулы целлюлозы, имеющие карбоксильные группы в положении 2 и 3.

Сопоставление значений молекулярного веса целлюлозы по методу концевых групп и по вискозиметрическому в медно-аммиачном растворе приводит к выводу, что в молекуле целлюлозы имеется избыточное количество альдегидных групп (2—3 альдегидных группы на 1000 глюкозных звеньев),

расположенных внутри цепи молекулы целлюлозы и ведущих, как нами показано, к частичному распаду молекулы целлюлозы в щелочной среде [37—40]. Этот химизм распада впоследствии подтвержден другими авторами [41].

Таким образом, молекулы хлопковых целлюлоз содержат слабые связи, по химической природе представляющие карбонильные и карбоксильные (в положении 2, 3) группы, образующиеся в процессе отделения спутников неизбежно в окислительной среде. Молекулы древесных целлюлоз кроме того содержат, как указывалось, неглюкозные структурные звенья. Строение молекулы нативной целлюлозы, находящейся в растительной ткани, до сих пор не удалось установить.

Таблица 3

Декарбоксилирование препаратов целлюлозы, окисленной $NaJO_4$ и $NaClO_2$

(исходный материал—хлопковая целлюлоза)

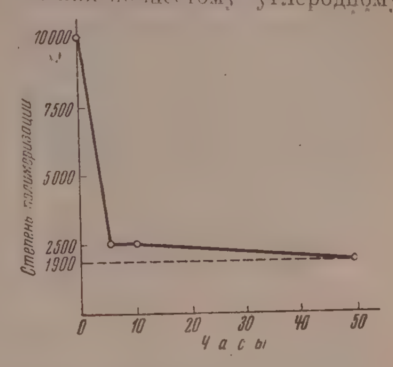
Наименование образца	Количество групп COOH по Ca-ацетатному методу в %	Количество CO_2 в %
Хлопковая целлюлоза	0,06	0,14
Дикарбоксицеллюлоза		
№ 1	1,70	0,44
№ 3	8,20	0,70
№ 5	12,70	1,10
№ 6	14,70	1,20

Следовательно, изучение окислительных превращений целлюлозы и ее свойств приобретает существенное значение. Нами был изучен химизм первичных превращений молекулы целлюлозы под влиянием молекулярного кислорода, H_2O_2, N_2O_4, гипохлорита [18, 19, 37—40, 42—52]. В последнее время нами показано, что литературные данные [53] об избирательном окислении целлюлозы N_2O_4 требуют существенного уточнения. Воздействие N_2O_4 на целлюлозу ведет не только к образованию карбоксильных групп в положении 6, но также и к образованию сложных эфиров азотной кислоты и кетогрупп [49]. Содержание азота в таких оксицеллюлозах

N_2O_4 · N_2O_4 · щелочная среда · изомеризация и распад в щелочной среде · изомеризация и распад в щелочной среде

колеблется в среднем ~ 1%, что означает, что ~ 21 гидроксильной группы на 100 глюкозных звеньев замещены. Эти экспериментальные данные позволяют химические превращения целлюлозы и ее распад в этом случае представить дополнительной схемой (стр. 362).

Нами показано, что при получении дикарбоксицеллюлоз окислением целлюлозы $NaJO_4$ с последующим окислением хлоритом натрия, наряду с главным направлением реакций [54], ведущим к образованию и размыканию пиранового цикла, идет реакция окисления по шестому углеродному атому. Пока подтверждением этого являются наши данные по определению уроновых кислот в этих оксицеллюлозах декарбоксилированием (табл. 3) и данные по инфракрасному спектру, полученные при совместных исследованиях с АН ССР и Белорусским университетом, которые указывают на исчезновение в этой реакции части CH_2-групп. Общим для всех превращений целлюлозы под влиянием окислителей является возможность введения в цепь молекулы различного количества карбоксигрупп.



Фиг. 5. Изменение степени полимеризации целлюлозы при нагревании в вакууме при 185°

Промежуточные продукты распада целлюлозы — карбоксильные производные целлюлозы — могут найти применение, как показано [50—52] в аналитической, органической, биологической химии, в частности, как ионообменники. Например в совместной работе с Институтом эндокринологии удалось разделить белки адренокортикотропных препаратов (АКТГ) на оксицеллюлозе и выделить фракцию в 8—10 раз активнее исходного препарата. Промежуточные продукты окислительного распада целлюлозы открывают пути получения новых анионообменников, например по схеме:

$$\text{(звено с } CH_2OH) \xrightarrow{O_2} \text{(звено с } CHO) \xrightarrow{NH_2OH} \text{(звено с } CH{=}NOH) \longrightarrow \text{(звено с } CH_2NH_2)$$

Таким образом, изучение окислительного распада целлюлозы позволило уточнить протекающие химические процессы, их влияние на распад цепи молекулы целлюлозы и наметить новые пути исследований химии модифицированных целлюлоз и их применения.

Исследования термического распада целлюлозы были начаты в Институте органической химии АН СССР и далее систематически продолжены в группе химии целлюлозы Института леса АН СССР. Опыты проводились в среде азота, аргона, воздуха, кислорода, углеводородов и в высоком вакууме.

Молекула целлюлозы термически весьма устойчива, что видно из фиг. 5. Резкое падение степени полимеризации при 185° отвечает периоду распада слабых связей и расходованию на окисление оставшегося сорбированным кислорода. После потребления этого кислорода термораспад резко тормозится и не может быть обнаружен измерением вязкости, даже после 5 *ч* нагревания. Только нагревание в течение 35 *ч* дает возможность установить незначительный распад. Таким образом, целлюлоза действительно термически устойчива в отсутствии кислорода в среде реакции.

Последние результаты исследований в этом направлении опубликованы [55].

ВЫВОДЫ

1. Многочисленными исследованиями различных авторов подтверждены наши ранние данные по высокому значению молекулярного веса целлюлозы.

2. В цепи макромолекул реальных целлюлоз имеются слабые связи, обусловленные присутствием неглюкозных звеньев (древесные целлюлозы) и глюкозных звеньев, имеющих карбоксильные и альдегидные группы в положении 2, 3, 6, вызывающие некоторые химические превращения целлюлозы в разных средах.

3. Обнаружена неспецифичность окисления целлюлозы окислами азота, йодной кислотой и хлоритом натрия, и в связи с этим уточнены химические превращения оксицеллюлоз в кислой и щелочной средах.

4. Приводятся новые направления модифицирования целлюлоз, и намечены области применения оксицеллюлоз.

5. Внесено некоторое разъяснение в сложный химизм термического распада целлюлозы.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28.XII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. I. K. Freudenberg, G. Blomquist, Ber. 68, 2070 (1935).
2. H. Mark, A. V. Tobolsky, High Polymers, vol. II, 2m Ed., New York, London, 1950.
3. Y. F. Davidson, J. Text. Inst. 32 T, 109 (1941).
4. T. E. Timell, Svensk pappers tidning 59, стр. 1 (1956).
5. G. V. Schulz, E. Husemann, Z. phys. Chem. 52B, 23 (1942).
6. T. E. Timell, C. B. Purves, Svensk papperstidning 54, 303 (1951).
7. H. Asoaka, A. Sutuki, K. Kudo, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc. 54, 670 (1951).
8. W. E. Cohen, 4. Meeting Techn. Comm. Woods Chem., Brussels, Food and Agr. organization Unites Nations Rome, 1949, стр. 146.
9. C. Emery, W. E. Cohen, Austral J. Appl. Sci. 4, 473 (1951).
10. G. V. Schulz, J. Kounnerling-Makromol. Chem. 9, 25 (1952).
11. W. Bandel, J. Kounnerling-Makromol. Chem. 9, 25 (1952).
12. H. Lang, Das Papier 7, 52 (1953).
13. H. Staudinger, R. Mohr, Ber. 70, 2296 (1937).
14. H. Staudinger, M. Sorkin, Ber. 70, 1765 (1937).
15. H. Staudinger, A. W. Sohn, J. prakt. Chem. 155, 177 (1940).
16. S. M. Neale, R. Waite, Trans. Faraday Soc. 37, 261 (1941).
17. C. M. Conrad, Ind. Eng. Chem., Anal. 13, 526 (1941).
18. О. П. Голова и И. И. Николаева, ДАН 29, 281 (1940).
19. О. П. Голова и В. И. Иванов, Изв. АН СССР, ОХН 1945, 279.
20. H. Mark, Holz als Roh und Wekstoff 11, 257 (1953).
21. S. Neumann, L. Loeb, M. Conrad, J. pol. Sci. 10, 463 (1953).
22. P. Doty, N. S. Schneider, A. Holtzer, J. Am. Chem. Soc. 75, 754 (1953).
23. G. Meyerhoff, Naturwiss. 41, 13 (1954).
24. M. Marx, Makromol. Chem. 16, 157 (1955).
25. W. N. Haworth, The Constitution of Sugars, London, 1929.
26. A. Sharpless, Proc. Roy. Soc., London 225A, 478 (1954).
27. E. Husemann, A. Canap, Naturwiss. 32, 79 (1943).
28. E. Husemann, A. Canap, Cellulosechemie 22, 132 (1944).
29. G. V. Schulz, M. Marx, Das Papier 7, 338 (1953).
30. K. Edelmann, Fasserforsch. u. Taxtietech. 4, 407 (1953).
31. В. И. Иванов, Ж. бум. пром. № 12, 5 (1954).
32. J. A. Adams, C. T. Bishop, Nature 172, 28 (1953).
33. G. Centola, Ricerca Sci. 23, 1780 (1953).
34. G Centola, Industria Cart (Milan) 8, 1 (1954).
35. O. Aut-Wuorinen, Paperi ja Puu 33, 174 (1955).
36. A. J. Ultede, J. Hartel, Anal. Chem. 27, 557 (1955).
37. В. И. Иванов и Е. Д. Каверзнева, Усп. хим. 13, 4, 281 (1944).
38. В. И. Иванов и Е. Д. Каверзнева, ДАН 48, № 6, 430 (1945).
39. Е. Д. Каверзнева и В. И. Иванов, Изв. АН СССР, № 6, 603 (1945).
40. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева и З. И. Кузнецова, ДАН 86, № 2, 301 (1952).

41. E. S. Head, J. Text. Inst. № 12, T 389 (1947).
42. В. И. Иванов, ДАН 92, 179, № 4 (1944).
43. В. И. Иванов и О. П. Голова, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 179.
44. В. И. Иванов и Е. Д. Каверзнева, ДАН 48, № 6, 430 (1945).
45. О. П. Голова, В. И. Иванов и И. И. Николаев, ДАН 58, № 4, 599 (1947).
46. О. П. Голова, В. И. Иванов и И. И. Николаева, Труды 4-ой конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, М. 1948, стр. 27.
47. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева и З. И. Кузнецова, ДАН 86, № 2, 301 (1952).
48. О. П. Голова, В. И. Иванов и Н. С. Маят, ДАН 85, № 6, 1113 (1952).
49. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова и С. А. Кисть, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 358.
50. В. И. Иванов и Н. Я. Ленщина, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 506.
51. В. И. Иванов и Н. Я. Ленщина, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 118.
52. В. И. Иванов и Н. Я. Ленщина, Тезисы докладов на первом всесоюзном совещании по применению органических реактивов в аналитической химии, Изд. АН СССР, 1956.
53. K. Maurer, G. Reiff, J. Am. Chem. Soc. 1, 27 (1943)
54. C. C. Hudson, E. Jackson, J. Am. Chem. Soc. 59, 2049 (1937); 60, 989 (1938); 61, 1530 (1939).
55. В. И. Иванов, О. П. Голова и А. М. Пахомов, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1266.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1957, № 3

С. Н. УШАКОВ, С. П. МИЦЕНГЕНДЛЕР и В. Н. КРАСУЛИНА

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДВУЭТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ВИНИЛАЛКИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ

СООБЩЕНИЕ 1. ВЛИЯНИЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА НА МЕХАНИЗМ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИВИНИЛА С ВИНИЛАЛКИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ

Характеристика системы бутадиен — винилалкиловый эфир. В исследуемой системе бутадиен—винилалкиловый эфир оба компонента стоят на противоположных концах серии средней активности мономеров. При отсутствии полярного эффекта в системе * сильное различие в активности компонентов не должно способствовать их совместной полимеризации [1].

Согласно современной теории сополимеризации в такой системе имеющиеся в сфере реакции радикалы бутадиена [Б] и винилового эфира [В] будут взаимодействовать, главным образом, с активным мономером — бутадиеном, вследствие чего бутадиен будет преобладать в сополимере. Только увеличение содержания неактивного компонента в исходной смеси увеличивает его содержание в сополимере. Однако скорость процесса при этом сильно снижается. В отличие от неактивных сложных виниловых эфиров присутствие простых виниловых эфиров вообще ингибирует процесс полимеризации [1–3]. Некоторые авторы [1] предполагают, что ингибирующее действие простых виниловых эфиров, в частности винилэтилового, связано с активностью водорода α-метиленовой группы эфира и присоединением его к начальным активным центрам. При этом же образуется более устойчивый оксивинилэтиловый радикал.

В настоящей работе описываются условия, при которых можно резко изменить направление и увеличить скорость реакции сополимеризации системы дивинил—винилалкиловые эфиры в присутствии перекиси бензоила. Указанный эффект был достигнут при добавлении в сферу реакции CCl_4. Было установлено, что в этом случае сосуществуют два механизма сополимеризации, ведущие к образованию продукта катионной сополимеризации, сильно обогащенного винилалкиловым эфиром, и продукта радикаловой сополимеризации, обогащенного дивинилом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные продукты. Технические эфиры (винилэтиловый и винилизопропиловый) очищались от спирта, альдегидов и после сушки над щелочью настаивались над металлическим натрием [4]. Разогнанные на метровой колонке эфиры имели константы: винилэтиловый эфир: т. кип. 35,7—35,8°; d_4^{20} 0,759; n_D^{20} 1,3770; винилизопропиловый эфир: т. кип. 55,6°; d_4^{20} 0,755; n_D^{20} 1,3842. Чистота эфира контролировалась также определением его содержания методом оксимирования [4]. Обычно содержание $CH_2{=}CH(OR)$ составляло ~ 99,6%.

* Оба мономера стоят рядом в серии доноров-акцепторов.

Дивинил использовался двух образцов. Образец I содержал 0,5% примесей в виде аммиака и бутиленов. Очистка образца I производилась промывкой 20%-ной серной кислотой, затем водой. Образец II содержал ~20% бутиленов. Очистка этого образца производилась при помощи полухлористой меди [5]. Очищенный дивинил пропускался через осушительные колонки с хлористым кальцием. Содержание дивинила в очищенном продукте, взятом для опытов, составляло 99,0—99,5%.

Четыреххлористый углерод очищался водно-спиртовой щелочью, промывался водой и сушился над хлористым кальцием. Высушенный CCl_4 перегонялся над парафином; т. кип. 76°.

Содержание активного кислорода в перекиси бензоила составляло 99,5% от теорет.

Методика работы. Все опыты проводились при температуре 65° в атмосфере азота или CO_2. По окончании опыта непрореагировавший дивинил удалялся. Полимер растворялся в бензоле и осаждался 3—5-кратным избытком метанола. При отстаивании в течение ночи осаждался белый, мягкий, эластичный сополимер (фракция I). В опытах с добавкой CCl_4, по удалении фракции I, из раствора медленно, иногда лишь после частичного удаления растворителей, оседал вязкий, липкий полимер желтого цвета, напоминающий по внешнему виду полиэфир (фракция II). Обе фракции промывались метанолом и высушивались в вакуум-сушилке при 50—60° до постоянного веса. В отдельных случаях производилось фракционирование сополимера. Содержание эфира в сополимере определялось на основании элементарного анализа по содержанию углерода*.

Была сделана попытка непосредственно определить винилизопропиловый эфир по видоизмененному методу Цейзеля [6]. Однако этот метод для полиэфиров дает колебание в пределах 6—10% и может служить лишь качественным подтверждением наличия эфирных звеньев в сополимере. Содержание галоидов в сополимере определялось сжиганием по Кариусу. Непредельность сополимера определялась по методу, описанному Васильевым [7].

Таблица 1

Гомогенная сополимеризация дивинила с винилалкиловыми эфирами в присутствии 2—5% инициаторов радикалового типа

Температура в °С	Соотношение эфир: дивинил в *мол*	Инициатор	Время полимеризации в часах	Выход сополимера в вес. %	Содержание дивинила в сополимере в мол. %	Винилалкиловый эфир
65	1	Перекись бензоила	700	11,0	91,5	Винилизопропиловый эфир
80	1	Диазоаминобензол	160	Следы	—	»
100	1	Динитрил азоизомасляной кислоты	278	11,5	95,0	»
100	2	Динитрил азоизомасляной кислоты	229	6,0	91,5	»
100	4	Динитрил азоизомасляной кислоты	262	6,7	82,5	»
65	1	Перекись бензоила	750	2,5	85,5	Винилэтиловый эфир
65	1	» »	340	Следы	—	»

Гомогенная сополимеризация дивинила с простыми виниловыми эфирами. Была проведена сополимеризация дивинила с винилэтиловым и винилизопропиловым эфирами в присутствии ряда инициаторов радикалового типа (перекись бензоила, азоаминобензол, динитрил азоизомасляной

* Содержание углерода в дивиниле составляет 88,9%, в винилизопропиловом эфире 69,78%. Разница в 19,12% дает возможность определить состав с точностью до 1%.

кислоты, гидроперекись изопропилбензола) при 65 и 100° и различном соотношении винилизопропилового эфира и дивинила. Во всех случаях процесс длился от 400 до 700 *ч*, с выходом низкомолекулярного сополимера в количестве от 2,5 до 11,5% (табл. 1). Все сополимеры были обогащены дивинилом (до 95%). При увеличении концентрации эфира до 80% можно ввести в цепь полибутадиена до 18% эфирных звеньев. Полученные результаты находятся в полном согласии с современными представлениями об активности исследуемых мономеров*.

Влияние четыреххлористого углерода на процесс сополимеризации дивинила с винилалкиловыми эфирами в присутствии перекиси бензоила. При добавлении в сферу реакции совместно CCl_4 и перекиси бензоила картина резко меняется. Процесс протекает со значительной скоростью, даже при большой концентрации эфира в исходной смеси. Чем больше концентрация эфира, тем быстрее протекает процесс. Табл. 2 иллюстрирует влияние CCl_4 на процесс сополимеризации дивинила с винилизопропиловым эфиром при большой концентрации неактивного компонента — винилизопропилового эфира. Одна перекись бензоила, как и один CCl_4, не вызывает полимеризации. Лишь при их совместном присутствии процесс протекает с достаточно большой скоростью.

Таблица 2

Влияние CCl_4 и перекиси бензоила на процесс сополимеризации при 65° и молярном соотношении $\frac{\text{эфир}}{\text{дивинил}} = \frac{4}{1}$

Количество в %		Время полимеризации в часах	Выход полимера в вес. %
перекиси бензоила	CCl_4		
2,0	0,0	260	0
0,0	20,0	260	0
2,0	20,0	2,5	66,0

Аналогичный эффект наблюдается при добавлении CCl_4 и к другому инициатору — динитрилу азоизомасляной кислоты. Добавление 2 % JBr вызывает действие, примерно аналогичное CCl_4 (ориентировочный опыт).

С увеличением глубины превращения увеличивается содержание дивинила в сополимере. Так, например, с увеличением глубины сополимеризации от 25 до 65%, содержание дивинила увеличивается с 5 до 29% соответственно (табл. 3).

Таблица 3

Влияние глубины превращения на состав сополимера

Температура в °C	Состав исходной смеси в мол. %		Степень превращения в %	Состав суммарного продукта в мол. %	
	дивинил	эфир		дивинил	эфир
65	50	50	25,0	5	95
65	50	50	64,8	29,0	71

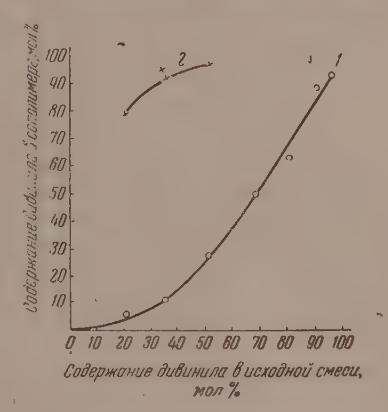
Анализ среднего состава сополимеров, полученных в широком интервале сотношений компонентов (кривая *1* фигуры), показывает, что добавка CCl_4 не только ускоряет процесс, но резко изменяет поведение мономеров в этом процессе: неактивный виниловый эфир преобладает в сополимере, а активный мономер — дивинил входит в сополимер в незначительном

* Незначительное изменение состава сополимеров, даже при резком изменении состава исходной смеси, затруднило определение констант сополимеризации системы при существующем методе анализа.

количестве. Сравнение кривых составов сополимеров, полученных в отсутствие и в присутствии CCl_4, может служить непосредственным указанием на то, что при добавлении CCl_4 процесс протекает, в основном, по катионному механизму (фигура), при котором винилалкиловые эфиры, обладая сильно отрицательной C=C-связью, являются активными мономерами и преобладают в сополимере.

Эффект действия добавки CCl_4 в исследуемой системе аналогичен эффекту, наблюдаемому при сополимеризации винилалкиловых эфиров с хлоропреном в присутствии одной перекиси бензоила [8].

Анализ продуктов сополимеризации, полученных в присутствии четыреххлористого углерода. Исследование полученных сополимеров показало, что они крайне неоднородны по составу; если продукт сополимеризации (представляющий собой белую вязкую массу) подвергнуть переосаждению метанолом из бензольного раствора, то его легко можно разделить на две фракции, обозначенные, как указывалось выше, как фракции I и II.



Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси: *1* — в присутствии CCl_4, *2* — без CCl_4.

Фракция I, как и сам полибутадиен, осаждается из бензольного раствора избытком метанола. Это широкая фракция со средним содержанием дивинила от 15 до 90% и выше в зависимости от состава исходной смеси. Фракция же, содержащая менее 10—15 % дивинила, растворима, как и сам полиэфир, в метаноле и остается в растворе; она может быть выделена при частичном испарении растворителя. Эта фракция обозначена нами как фракция II. Содержание дивинила во фракции II обычно колеблется от 1 до 10%. В табл. 4 приведен выход и состав фракций в зависимости от состава исходной смеси.

С увеличением содержания дивинила в исходной смеси увеличивается и его содержание во фракции I. При избыточном содержании дивинила в исходной смеси, например свыше 95%, содержание дивинила во фракции

Таблица 4

Выход и состав отдельных фракций сополимера

№ опыта	Состав исходной смеси			Время реакции в часах	Выход фракции I в %	Состав фракции I		Выход фракции II в вес. %	Состав фракции II	
	дивинил в мол. %	эфир в мол. %	превращение в вес. %			дивинил в мол. %	эфир в мол. %		дивинил в мол. %	эфир в мол. %
3	20,0	80,0	66,0	2,5	—	11,4	88,6	26,0		
12	34,4	65,6	68,4	29,0	21,6	28,4	71,6	46,8		
11	50,8	49,2	63,6	56,0	20,0	49,3	50,7	43,6	10,8	89,2
9	67,8	32,2	42,4	108,0	24,0	71,0	29,0	18,4	10,7	89,3
10	79,6	20,4	37,8	108,0	25,2	84,7	15,3	12,6	11,0	89,0
40	89,8	10,2	17,1	42,0	17,1	91,0	9,0	0,0		
41	94,0	6,0	16,4	42,0	16,4	96,0	4,0	0,0		

I превышает его содержание в исходной смеси, а фракции II в этих условиях получаются следы. Таким образом, увеличение концентрации дивинила повышает удельный вес радикалового процесса. При избытке же

эфира в исходной смеси, например выше 50%, содержание его во фракции I, а также в суммарном продукте преобладает.

Вместе с увеличением удельного веса катионной сополимеризации сильно увеличивается и скорость суммарного процесса. Так, из табл. 4 видно, что один и тот же выход сополимера в 63—66% можно получить при концентрации эфира в исходной смеси 80% за 2,5 *ч*, а при концентрации эфира 50% за 56 *ч* (опыты № 3 и 11).

Таблица 5.

Анализ полимеров дивинила и эфира

Полимер	Содержание			Разница в содержании углерода в %
	Cl в %	C в %	C теорет. в %	
Дивинил	0,8	88,04	88,90	0,86
Эфир	2,0	68,35	69,78	1,43

Наблюдаемая картина процесса сополимеризации, характеризуемая образованием двух фракций сополимера, резко различающихся по составу, который для одной фракции соотвествует механизму радикаловой сополимеризации, а для другой соответствует механизму катионной сополимеризации, заставляет предположить наличие обоих указанных процессов.

Таблица 6

Результаты фракционировки широких фракций I и II

Продукты фракционировки	Растворитель	Осадитель	Содержание				Непредельность	Примечание
			фракции в сополимере в вес. %	C в %	дивинила в мол. %	хлора в %		
I	2%-ный раствор полимера в смеси бензола и ацетона 60 : 40	[Фракция I]	21,8	83,9	84,0*	1,2	83,2	Мягкий эластичный продукт
II		Метанол	0,3	80,7	57,0			
III			17,2	69,8	15,0	2,7	6,8	Твердый эластичный продукт
IV	Ацетон	[Фракция II]	33,2	67,0	1	3,8	0,3	Текучие полимеры
V			20,4	67,0	1	1,1	1,3	
VI	Остаток после удаления растворителя	Метанол	7,1	67,0	1	—	—	

Фракции I и II содержат хлор. Количество хлора составляет во фракции I—1%; во фракции II 2—3%. Наличие хлора соответственно снижает содержание углерода в сополимере**.

* Нам не удалось более дробно разделить эту фракцию.
** Это обстоятельство учитывалось при расчете состава сополимеров

Ниже приведены данные анализа полимеров дивинила и винилизопропилового эфира, полученных в присутствии 20% CCl_4 и 2% перекиси бензоила при 65° (табл. 5)

Как видно из табл. 4, содержание дивинила во фракции II составляет 10—11%. В ряде случаев содержание углерода составляло 67,5—68%, что соответствует составу полиэфира. В таких случаях мы условно принимали содержание дивинила равным 1%, что находится в пределах ошибки анализа исследуемых сополимеров.

Фракционирование сополимеров. Дальнейшее фракционирование отдельных сополимеров показало, что фракция I, при сополимеризации в эквимолекулярных соотношениях, содержит, кроме радикалового сополимера, также и продукт катионной сополимеризации, обогащенный эфиром до 85%. Ниже приведен результат такого разделения фракций I и II сополимеров, полученных при эквимолекулярном соотношении компонентов при глубине превращения 64—66% и температуре реакции 65° (табл. 6).

Таблица 7

Результаты дробного разделения фракции I в мол. %

Продукты фракционировки	Содержание фракции в вес. %	Состав фракции в мол. %		Примечание
		дивинил	эфир	
I	60	96,3	3,7	Фракция I
II	9,2	93,7	6,3	
III	30,8	86,1	13,9	

В табл. 7 даны результаты дробного разделения фракции I, полученной при молярном соотношении $\frac{\text{дивинил}}{\text{эфир}} = \frac{4}{1}$. При такой концентрации дивинила фракция I содержит только радикаловый сополимер. Выход фракции II в этих условиях незначителен.

Таблица 8

Влияние условий ведения процесса на выход сополимера

Состав исходной смеси в мол. %		Среда	Время полимеризации в часах	Степень превращения в %
дивинил	эфир			
50	50	Сухой азот	56,5	63,6
50	50	Сухой азот, дополнительная осушка дивинила металлическим натрием	351,0	26,0
50	50	Сухой углекислый газ	22	64,2
20	80	Воздух	41	15,0
20	80	Азот	2,5	66,0

Влияние условий ведения процесса. В процессе исследования было замечено, что незначительные, часто незаметные, изменения условий влияют на скорость процесса и состав продукта. Разные образцы дивинила, степень его очистки, количество влаги сильно сказываются на воспроизводимости результатов. Особенно эти условия сильно сказываются при боль-

ших концентрациях эфира, когда удельный вес катионного процесса значителен. Факторы, которые способствуют катионной сополимеризации, ускоряют суммарный процесс, и наоборот.

Присутствие следов влаги или CO_2 ускоряет процесс. Наоборот, дополнительная сушка дивинила металлическим натрием приводит к замедлению процесса (табл. 8)

Приводимые результаты дают, естественно, лишь качественную характеристику указанных явлений.

О взаимном влиянии двух процессов. Катионная сополимеризация, ведущая к расходу, главным образом, эфира, сильно увеличивает в ходе процесса концентрацию дивинила. Таким образом, сам катионный процесс способствует развитию и увеличению удельного веса процесса радикаловой сополимеризации, развивающейся при избытке дивинила (см. стр. 369). Если при развитии катионного процесса расходуется преимущественно эфир, то радикаловый процесс, наоборот, связан с расходом главным образом дивинила. В результате расход мономеров на суммарный процесс более равномерен, чем в случае течения процесса по одному механизму.

Данные табл. 9 показывают, что с увеличением концентрации дивинила в исходной смеси выравнивается начальное соотношение мономеров $\left[\frac{M_1^0}{M_2^0}\right]$ с наличным соотношением $\left[\frac{M_1}{M_2}\right]$ и при достаточной начальной концентрации дивинила $\left[\frac{M_1^0}{M_2^0}\right] \approx \left[\frac{M_1}{M_2}\right]$ на различных стадиях процесса.

При сополимеризации эфира с неполярным дивинилом последний не влияет на активность эфирного радикала*. В присутствии же CCl_4 на ак-

Таблица 9

Изменение соотношений компонентов в ходе процесса в зависимости от их исходной концентрации

Молярный состав исходной смеси		Степень превращения в %	Состав полученного продукта в мол. %		Начальное соотношение мономеров $\frac{M_1^0}{M_2^0}$	Наличное соотношение мономеров $\frac{M_1}{M_2}$
дивинил (M_1^0) в %	эфир (M_2^0) в %		дивинил	эфир		
34,4	65,6	68,4	10,7	89,3	0,52	2,80
50,8	49,2	63,6	29,1	70,9	1,04	4,15
67,8	32,2	42,4	51,8	48,2	2,48	3,47
79,6	20,4	37,8	65,6	34,4	6,45	6,79
89,8	10,2	17,1	91,0	9,0	8,90	8,60
94,0	6,0	16,4	96,0	4,0	15,70	14,70

тивность эфира могут влиять имеющиеся положительно заряженные частицы (катионы). О возможности такого влияния можно судить по работе Гесса и Карлина [9], в которой авторы показали, что добавка катализаторов Фриделя-Крафтса заметно влияет на реакционную способность мономеров при их радикаловой сополимеризации.

В настоящем исследовании не представлены непосредственные доказательства такого влияния. Однако следует отметить следующие факты: при одинаковом составе исходной смеси содержание эфира в радикаловых сополимерах в присутствии CCl_4 больше, чем в сополимерах, полученных

* Это видно из данных составов сополимеров, полученных в отсутствие CCl_4.

в отсутствие CCl_4, хотя наличная концентрация эфира в первом случае значительно меньше (расходуется на катионный процесс). Так, при эквимолекулярной концентрации мономеров содержание эфира в «радикаловом» сополимере составляет 4—8% (табл. 1), а при добавке CCl_4 содержание эфира в сополимере составляет уже 15—25% (табл. 10).

Таблица 10

Влияние добавки CCl_4 на состав радикалового сополимера при молярном соотношении компонентов

Инициатор	Выход радикалового сополимера в вес. %	Температура в °C	Состав радикалового сополимера в мол. %	
			дивинил	эфир
Динитрил азоизомасляной кислоты	11,5	100	95,0	5,0
Перекись бензоила + CCl_4	24,0	100	75*	25,0*
Перекись бензоила	11,0	65	91,5	8,5
Перекись бензоила + CCl_4	20,0	65	84,5	15,5

* Фракция с максимальным содержанием дивинила.

Добавка CCl_4, как выше было показано, сильно влияет и на скорость образования радикалового сополимера. Эти факты позволяют предположить, что катионный процесс увеличивает активность эфира при его радикаловой сополимеризации с дивинилом.

Обсуждение результатов опытов. Чалмерс [10] показал, что винилалкиловые эфиры с большой скоростью полимеризуются в присутствии раствора йода в хлороформе с образованием низкомолекулярных полимеров по схеме

$$\underset{\substack{|\\ OR}}{CH_2 = CH} + J \rightarrow JCH_2 - \underset{\substack{|\\ OR}}{CH} - CH_2 - \underset{\substack{|\\ OR}}{CH} -$$

Все сополимеры, полученные нами в присутствии системы перекись бензоила + CCl_4, содержат хлор.

Для радикалового механизма сополимеризации содержание в сополимерах хлора связано с известной реакцией обрыва цепи CCl_4 и переносом цепи к образовавшемуся радикалу CCl_3. Содержание же хлора в катионном продукте дает возможность предположить образование в системе «Cl», действующего аналогично J_2 как электрофильное вещество, родственное катализаторам Фриделя-Крафтса [3]. Тот факт, что следы влаги ускоряют процесс, позволяет допустить, что наряду с Cl возбудителем катионной сополимеризации является также HCl, образовавшийся в присутствии CCl_4*.

Открытый нами впервые факт сосуществования двух различных процессов в одной системе интересен еще тем, что при известной разработке применение такой комбинированной сополимеризации может служить одним из методов для получения более равномерного по составу сополимера**. Это достигается расходованием крайне неактивного компонента

* Шильдкнехт указывает, что иногда достаточно попадания $CaCl_2$ из осушающих трубок и следов веществ кислого характера, попадающих из некоторых типов керамических насадок из колонн, чтобы вызвать полимеризацию винилалкиловых эфиров [3].

** Имеются в виду системы с различной активностью мономеров, где $r_1 < 1$ и $r_2 > 1$.

на другой противоположный процесс. Обладая различными свойствами, полученные продукты всегда легко могут быть отделены друг от друга. Удаление избытка неактивного компонента из сферы реакции должно также препятствовать замедлению процесса во времени.

ВЫВОДЫ

1. Показана впервые возможность сосуществования двух различных механизмов сополимеризации (радикалового и катионного) в одной системе.

2. Удельный вес радикалового и катионного процессов зависит от исходного соотношения мономеров.

3. В присутствии системы перекись бензоила + CCl_4 сополимеризация дивинила и винилалкиловых эфиров протекает в значительной степени по катионному механизму, с образованием сополимеров, содержащих от 85 до 99% эфира.

4. Наличие катионного процесса резко увеличивает скорость образования радикалового сополимера по сравнению со скоростью радикаловой сополимеризации этих компонентов в отсутствие CCl_4.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
13.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Mayo, C. H. Walling, F. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 70, 1523 (1948).
2. C. Shildknecht, A. O. Zoss, F. Grosser, Ind. Eng. Chem. 41, 2891 (1949).
3. Мономеры, Сб. статей 2, ИЛ, М., 1953, стр. 127 и 133.
4. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, 1951.
5. Мономеры, Сб. статей, ИЛ, М., 1951, стр. 37.
6. F. Vieböck, A. Schwappech, Ber. 63, 2818 (1930).
7. А. А. Васильев, ЖОХ 17, 5, 923 (1947).
8. С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина и Л. Б. Трухманова. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1120.
9. H. C. Hess, E. R. Karlin, J. Pol. Sci. 9, 588 (1952).
10. W. Chalmers, Canad. J. of Research 7, 472 (1937).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1957, № 3

Г. С. КОЛЕСНИКОВ, В. В. КОРШАК и *Т. Е. СМИРНОВА*

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 99. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ХЛОРИСТОГО МЕТИЛЕНА С БЕНЗОЛОМ

В нескольких ранее опубликованных статьях данной серии [1—7] были описаны результаты изучения поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом и другими ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия. Этому же вопросу посвящены статьи Клебанского и Мироненко [8], Долгова и Ларина [9] и Шишидо с сотрудниками [10—17]. Большое число работ, посвященных поликонденсации дихлорэтана с ароматическими углеводородами, показывает, что эта реакция привлекает к себе большое внимание.

Значительно хуже изучено взаимодействие хлористого метилена с ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия, а реакция поликонденсации хлористого метилена с ароматическими углеводородами не изучена совершенно. Фридель и Крафтс [18] нашли, что при действии хлористого метилена на бензол в присутствии хлористого алюминия образуются дифенилметан, антрацен и толуол; при замене бензола толуолом получаются дитолилметан, диметилантрацен и смесь *p*- и *m*-ксилолов. Адам [19], действуя хлористым метиленом на дифенил, получил флуорен и би-(дифенилен)метан. Взаимодействие хлористого метилена с кумолом приводит к образованию дипсевдокумилметана [20].

Поликонденсация хлористого метилена с бензолом в присутствии хлористого алюминия должна, казалось бы, протекать так же, как и поликонденсация 1,2-дихлорэтана с бензолом, так как и хлористый метилен и 1,2-дихлорэтан содержат равное число атомов галоида, способных реагировать с бензолом в присутствии хлористого алюминия. С целью проверки этого предположения нами было предпринято изучение поликонденсации хлористого метилена с бензолом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В первой серии опытов количества бензола и катализатора и условия проведения опытов были постоянными, а количество хлористого метилена изменялось. Концентрация хлористого алюминия составляла 2,25 мол. % от бензола. Начальная температура бани 50°. Эту температуру поддерживают в течение первого часа, после чего температуру постепенно повышают в продолжение последующих 1—1,5 *ч* до 100°. Общее время нагревания составляет 4 *ч*. Реакция протекает очень энергично с обильным выделением хлористого водорода. После обычной обработки [1,2] отгоняют под вакуумом дифенилметан (110—120° при 3 *мм*) и дибензилбензол (190—210° при 3 *мм*); остаток в колбе является полифениленметилом. Молекулярный вес полифениленметила определяли вискозиметрически. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что с увеличением соотношения «хлористый метилен: :бензол» выход полифениленметила немного повышается, а выходы дифенилметана и дибензилбензола понижаются. При рассмотрении полученных результатов бросаются в глаза два факта: постоянство молекуляр-

ного веса и отсутствие образования трехмеров при соотношениях, равных эквимолекулярному, и даже при избытке хлористого метилена.

Как известно, молекулярный вес продуктов поликонденсации в подавляющем большинстве случаев других реакций поликонденсации возрастает при приближении молярного соотношения реагирующих веществ к единице.

Таблица 1

Поликонденсация хлористого метилена с бензолом

Молярное соотношение «хлористый метилен: бензол»	Получено в % от теорет., считая на хлористый метилен			Молекулярный вес полифениленметила
	дифенилметана	дибензилбензола	полифениленметила	
0,50	21,4	13,2	21,6	1370
0,59	18,0	11,6	26,4	1180
0,65	15,7	10,6	24,8	970
0,70	14,4	10,8	27,4	1400
0,75	13,2	11,3	29,5	1280
0,83	10,9	9,5	27,4	1470
0,90	11,0	9,0	28,3	1180
1,00	9,2	7,1	26,1	1100
1,10	8,8*	6,7*	29,8*	1360

* Выход по бензолу.

нице. Как было показано нами ранее [1—7], эта закономерность процесса линейной поликонденсации соблюдается при поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом и другими ароматическими соединениями. Однако в случае поликонденсации хлористого метилена с бензолом этой закономерности не наблюдается и молекулярный вес полифениленметила, определенный вискозиметрически, практически не зависит от соотношения реагирующих веществ.

Отмеченные выше особенности процесса поликонденсации хлористого метилена с бензолом могут быть объяснены, по нашему мнению, следующим образом. Поликонденсация хлористого метилена с бензолом может быть изображена схемой:

$$C_6H_6 + CH_2Cl_2 + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_2C_6H_5 + 2HCl.$$

$$C_6H_5CH_2C_6H_5 + CH_2Cl_2 + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_2C_6H_4CH_2C_6H_5 + 2HCl \text{ и т. д.}$$

или в общем виде:

$$(n+1)\, C_6H_6 + nCH_2Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} H\,(C_6H_4CH_2)_n\, C_6H_5 + 2n\, HCl.$$

Образования соединений, содержащих концевую группу CH_2Cl, нами не наблюдалось, и проведение поликонденсации даже при избытке хлористого метилена не дает продуктов, содержащих хлор.

Основным звеном линейного продукта поликонденсации хлористого метилена с бензолом является группа — $C_6H_4CH_2$ — а поэтому этот продукт назван нами полифениленметилом. Элементарный анализ показал, что содержание углерода и водорода в полифениленметиле, полученном при избытке бензола, хорошо согласуется с вычисленными для элементарного звена $C_6H_4CH_2$—.

Найдено %: C 93,07; 93,40; H 6,73; 6,68
C_7H_6. Вычислено %: C 93,29; H 6,71

В ходе реакции роста цепи новые метиленовые группы могут вступать не только в пара- и мета-положения, как это было доказано строением

низкомолекулярных продуктов поликонденсации, но и в орто-положение к уже присутствующей метиленовой группе, т. е. возможны следующие структурные фрагменты:

$$\cdots \bigcirc CH_2 \bigcirc CH_2 \cdots, \cdots \bigcirc CH_2 \underset{\displaystyle CH_2}{\bigcirc}, \cdots \bigcirc CH_2 \underset{\displaystyle CH_2\cdots}{\bigcirc}$$

Пара- и мета-замещение не мешают росту цепи, чего нельзя сказать об орто-замещении. В случае орто-замещения могут протекать две конкурирующие реакции — реакция роста цепи

$$\cdots \bigcirc CH_2 \bigcirc CH_2 \bigcirc + CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3}$$

$$\rightarrow \left[\cdots \bigcirc CH_2 \bigcirc CH_2 \underset{\displaystyle CH_2Cl}{\bigcirc}\right] + HCl$$

$$\left[\cdots \bigcirc CH_2 \bigcirc CH_2 \underset{\displaystyle CH_2Cl}{\bigcirc}\right] + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3}$$

$$\rightarrow \cdots \bigcirc CH_2 \bigcirc CH_2 \underset{\displaystyle CH_2\bigcirc}{\bigcirc} + HCl$$

и реакция внутримолекулярной циклизации, приводящая к образованию дигидроантраценового цикла

$$\cdots \bigcirc CH_2 \bigcirc CH_2 \bigcirc + CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3}$$

$$\rightarrow \left[\cdots \bigcirc CH_2 \bigcirc CH_2 \underset{\displaystyle CH_2Cl}{\bigcirc}\right] + HCl$$

$$\left[\cdots \bigcirc CH_2 \bigcirc CH_2 \underset{\displaystyle CH_2Cl}{\bigcirc}\right] \xrightarrow{AlCl_3}$$

$$\rightarrow \cdots \bigcirc CH_2 \bigcirc \underset{\displaystyle CH_2}{CH_2} \bigcirc + HCl$$

Мы полагаем, что более легко будет протекать реакция внутримолекулярной циклизации, так как, в отличие от реакции роста цепи, она не требует для своего осуществления столкновений молекул определенного типа между собой. Образование дигидроантраценовых циклов на конце растущей цепи приводит к остановке роста цепи полимера, так как алкилирование антрацена и дигидроантрацена протекает с большим трудом [21]. Вероятность орто-замещения при взаимодействии хлористого метилена с бензолом в присутствии хлористого алюминия, по-видимому, не зависит от соотношения реагирующих веществ в пределах, указанных в табл. 1, и поэтому во всех случаях образуются продукты поликонденсации одной и той же длины. Образование концевых дигидроантраценовых групп было отмечено одним из нас вместе с Лебедевым и Ципериштейном [22] при поликонденсации хлористого бензила. Причиной остановки роста цепи при поликонденсации хлористого бензина является, по мнению авторов, образование дигидроантраценовых концевых групп.

Отсутствие образования трехмерных нерастворимых продуктов поликонденсации при взаимодействии хлористого метилена с бензолом можно объяснить следующим образом. Образованию трехмерных продуктов должно предшествовать образование разветвленных молекул в результате взаимодействия линейных молекул полимера с хлористым метиленом и бензолом. Основным типом замещения при поликонденсации хлористого метилена с бензолом является пара-замещение. Такое утверждение основывается, во-первых, на том, что основным низкомолекулярным продуктом поликонденсации, образующимся на первых стадиях процесса, является *p*-дибензилбензол, и во-вторых, — на аналогии с поликонденсацией 1,2-дихлорэтана с бензолом [1, 2].

Таким образом, образование разветвленных молекул полифениленметила может происходить за счет вступления новых метиленовых групп, причем в подавляющем большинстве случаев эти группы будут вступать в орто-положение к метиленовым группам, уже присутствующим в линейной молекуле полифениленметила.

$$\cdots C_6H_4-CH_2-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-CH_2\cdots + CH_2Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3}$$

$$\rightarrow \left[\cdots C_6H_4-CH_2-C_6H_4-CH_2-C_6H_3(CH_2Cl)-CH_2\cdots\right] + HCl$$

Далее возможны два пути, по которым пойдет реакция:

1) Взаимодействие хлорметильной группы с бензолом с образованием разветвления

$$\left[\cdots C_6H_4-CH_2-C_6H_4-CH_2-C_6H_3(CH_2Cl)-CH_2\cdots\right] + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3}$$

$$\rightarrow \cdots C_6H_4-CH_2-C_6H_4-CH_2-C_6H_3(CH_2-C_6H_5)-CH_2\cdots + HCl$$

2) Взаимодействие хлорметильной группы с соседним ароматическим ядром, приводящее к образованию дигидроантраценового цикла

$$\left[\cdots C_6H_4-CH_2-C_6H_4-CH_2-C_6H_3(CH_2Cl)-CH_2\cdots\right] \xrightarrow{AlCl_3}$$

$$\rightarrow \cdots C_6H_4-CH_2-C_6H_3{<}\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}{>}C_6H_3-CH_2\cdots + HCl$$

Более вероятным, по нашему мнению, является второй путь, так как в этом случае реакция протекает внутри молекулы и не требуется столкновения молекулы промежуточного соединения с молекулой бензола или какой-либо другой молекулой ароматического характера.

Если предложенное объяснение является правильным, то можно ожидать отсутствия образования трехмерных продуктов поликонденсации даже при избытке хлористого метилена, значительно превышающем эквимолярное соотношение реагирующих веществ. Опыты, поставленные с целью проверки этого предположения и для выяснения влияния концентрации катализатора в реакционной смеси, показали, что образования трехмерных продуктов не происходит даже при соотношении «хлористый метилен :

: бензол», равном 1,5 : 1; при соотношении, равном 2 : 1, образование трехмерных продуктов наблюдается только при высокой концентрации катализатора и количество образовавшегося трехмера невелико. Результаты этих опытов приведены в табл. 2—4; условия опытов такие же, как

Таблица 2

Поликонденсация хлористого метилена с бензолом

Хлористый метилен: бензол = 1,00

Концентрация катализатора в мол. % от хлористого метилена	Получено в % от теорет.			Молекулярный вес полифениленметила
	дифенилметана	дибензилбензола	полифениленметала	
2,25	9,2	7,1	26,1	1100
4,50	7,2	6,7	37,6	1710
6,75	7,9	6,2	36,7	1570
9,00	6,7	5,3	37,8	1650
11,25	6,8	2,7	40,2	1820
15,00	5,2	1,6	45,0	2090

Таблица 3

Поликонденсация хлористого метилена с бензолом

Хлористый метилен : бензол = 1,50

Концентрация катализатора в мол. % от хлористого метилена	Получено в % от теорет. считая на бензол			Молекулярный вес полифениленметила
	дифенилметана	дибензилбензола	полифениленметила	
1,50	15,3	5,8	3,9	1020
3,0	16,4	10,7	34,2	1130
6,0	8,1	5,1	43,4	2170
9,0	6,2	3,7	48,1	1940

Таблица 4

Поликонденсация хлористого метилена с бензолом

Хлористый метилен : бензол = 2,00

Концентрация катализатора в мол. % от хлористого метилена	Получено в % от теорет., считая на бензол			Молекулярный вес полифениленметила
	дифенилметана	дибензилбензола	полифениленметила	
1,12	20,7	6,3	5,6	1650
2,25	13,6	4,2	53,6	1710
4,50	7,4	2,8	60,9	2180
6,75	6,7	2,1	63,5*	2130
9,00	3,3	—	49,5**	1820

* Из них 1,2% трехмера.
** Из них 5% трехмера

указано выше. Было также найдено, что при повышении соотношения «хлористый метилен : бензол» до 3,12 : 1 при концентрации хлористого алюминия 4,3 мол. % (от хлористого метилена) выход полифениленметила составляет 64,9% (молекулярный вес 2970), а образования трехмерных продуктов не происходит.

Из табл. 2—4 видно, что повышение концентрации катализатора приводит к увеличению выхода полифениленметила и увеличению его молекулярного веса; образование трехмерных продуктов сопровождается понижением молекулярного веса полифениленметила.

Продуктами начальной стадии поликонденсации хлористого метилена с бензолом являются дифенилметан и смесь *p*-и *m*-дибензилбензолов, с преобладанием пара-изомера. Дифенилметан идентифицировался по температуре кипения и плавления; кроме того, он был окислен в бензофенон, который не показал депрессии температуры плавления смешанной пробы с чистым бензофеноном. Смесь дибензилбензолов была разделена на кристаллическую часть и жидкую. Кристаллическое вещество было перекристаллизовано из спирта и плавилось при 85—86°; по литературным данным, температура плавления *p*-дибензилбензола 85—87,5° [23]. Окисление кристаллического вещества хромовым ангидридом дало *p*-дибензоилбензол с т. пл. 160—161°, что совпадает с температурой плавления *p*-дибензоилбензола, приведенной в литературе [24, 25].

Найдено %: C 84,51; 84,34; H 4,70; 4,68
$C_{20}H_{14}O_2$. Вычислено %: C 83,88; H 4,89

Жидкий продукт был еще раз перегнан под вакуумом, причем собиралась фракция с т. кип. 249—250° (26 *мм*). Эта фракция не застыла после повторной перегонки и была окислена хромовым ангидридом, в результате чего был получен *m*-дибензоилбензол с т. пл. 98—99° (из спирта); по литературным данным, температура плавления *m*-дибензоилбензола 99,5 –100° [24, 26].

Если высказанное выше предположение об образовании дигидроантраценовых циклов в цепи полифениленметила и на концах ее является правильным, то это должно отразиться на составе продуктов поликонденсации, а именно на соотношении содержания углерода и водорода в них. В случае полного отсутствия дигидроантраценовых циклов в полифениленметиле это соотношение равно 13,9. Если цепь полифениленметила состоит из дигидроантраценовых циклов, соединенных метиленовыми группами

····⟨C₆H₄⟩CH₂⟨C₆H₄⟩CH₂···, (с мостиком CH₂)

то отношение содержания углерода к содержанию водорода будет равно 14,9. При максимально допустимом количестве двойных соединительных мостиков между ароматическими циклами, т. е. в том случае, когда продукт поликонденсации будет состоять из звеньев

····—⟨C₆H₃⟩CH₂····, ····/ \CH₂···

это соотношение будет равно 15,9.

Для того, чтобы проверить это предположение, мы провели экстрагирование нескольких образцов полифениленметила с целью разделения на полифениленметил, растворимый в горячем спирте (фракция I) и обладающий меньшим молекулярным весом, и на полифениленметил, не растворимый в горячем спирте (фракция II) и являющийся более высокомолекулярным, чем растворимый. Выделенные фракции I и II анализировались на содержание углерода и водорода, и оказалось, что во всех случаях фракция II более богата углеродом, чем фракция I. Соотношение C : H в фракции I и фракции II в исследованных образцах полифениленметила составляло соответственно 13,7 и 14,9; 13,9 и 14,3. В фракции I соотношение C : H близко к соотношению, вычисленному для элементар-

ного звена — $C_6H_4CH_2$—; во фракции II это соотношение выше и достигает величины, вычисленной для звена

$$\cdots C_6H_3 \langle CH_2 \rangle C_6H_3 - CH_2 \cdots \quad (\text{кольца связаны также мостиком } CH_2)$$

На основании этих данных можно сделать вывод, что полифениленметил, полученный поликонденсацией хлористого метилена с бензолом в присутствии хлористого алюминия, содержит продукты, более богатые углеродом, чем этого можно ожидать для полифениленметила, содержащего только звенья — $C_6H_4CH_2$ —. Повышенное содержание углерода может быть следствием наличия дигидроантраценовых циклов в молекуле полифениленметила.

Наличие гидроароматических циклов в полифениленметиле было доказано дегидрированием полифениленметила селеном. Известно, что при нагревании с селеном дегидрируются только циклопарафины, причем в случае шестичленных циклов происходит образование ароматических соединений [27, 28]. В результате дегидрирования полифениленметила селеном был получен продукт, соотношение C : H в котором было равно 15,4; это же соотношение в исходном полифениленметиле составляло 14,3 для части, не растворимой в горячем спирте. Таким образом было доказано, что полифениленметил содержит гидроароматические циклы, а такими циклами могут быть, по нашему мнению, только дигидроантраценовые циклы; образование гидроароматических циклов иного типа, по нашему мнению, вряд ли возможно.

Полифениленметил является термически стойким продуктом и выдерживает нагревание в отсутствие воздуха до 380—400°, не подвергаясь заметным изменениям. Молекулярный вес полифениленметила после часового нагревания при 380—400° и остаточном давлении 3 *мм* практически не изменился. Нагревание до более высокой температуры при атмосферном давлении приводит к пиролизу полифениленметила; из продуктов пиролиза был выделен антрацен, идентифицированный по температуре плавления, отсутствию депрессии температуры плавления при смешивании с чистым антраценом и по результатам элементарного анализа.

Помимо хлористого алюминия в качестве катализаторов поликонденсации хлористого метилена были испытаны безводное хлорное железо, хлористый цирконий и бромистый алюминий. Результаты этих опытов, носящих разведывательный характер, приведены в табл. 5; во всех опытах концентрация катализатора составляла 3,00 мол. % от бензола, а соотношение «бензол: хлористый метилен» было равно 1,4.

Таблица 5

Поликонденсация хлористого метилена с бензолом

Катализатор	Получено в % от теорет.			Молекулярный вес полифениленметила
	дифенилметана	дибензилбензола	полифениленметила	
$AlCl_3$	12,1	9,3	24,0	1290
$FeCl_3$	—	—	—	—
$ZrCl_4$	3,1	—	—	—
$AlBr_3$	10,8	3,1	17,3	2170

Из табл. 5 видно, что хлорное железо не является катализатором поликонденсации хлористого метилена с бензолом, а хлористый цирконий катализирует эту реакцию очень слабо.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция поликонденсации хлористого метилена с бензолом в присутствии хлористого алюминия.

2. Установлено, что при поликонденсации хлористого метилена с бензолом образуется полимер, содержащий в цепи дигидроантраценовые циклы, наличие которых приводит к остановке роста цепи и препятствует образованию разветвленных и трехмерных полимеров.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
24.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Г. С. Колесников и А. В. Харчевникова, ДАН 56, 169 (1947),
2. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 596.
3. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 359.
4. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 365.
5. Г. С. Колесников и В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 232, 239.
6. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, М. А. Андреева и А. И. Китайгородский, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 114.
7. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 172.
8. А. А. Клебанский и Г. И. Мироненко, ЖПХ 14, 618 (1941).
9. Б. Н. Долгов и Н. А. Ларин, ЖОХ 20, 450 (1950).
10. K. Shishido, S. Kato, J. Soc. Chem. Ind. Japan, Suppl. bind. 43, 232 (1940); C. A. 35, 1026 (1941).
11. K. Shishido, S. Kato, J. Soc. Chem. Ind. Japan, Suppl. bind. 44, 25(1941); C. A. 35, 4369 (1941).
12. K. Shishido, T. Kanari, J. Soc. Chem. Ind. Japan, Suppl. bind. 44, 170 (1941).
13. K. Shishido, J. Soc. Chem. Ind. Japan, Suppl. bind. 44, 463 (1941); C. A. 45, 1558 (1951).
14. K. Shishido, S. Kato, J. Soc. Chem. Ind. Japan, Suppl. bind. 44, 148 (1941).
15. K. Shishido, I. Irie, J. Soc. Chem. Ind. Japan, Suppl. bind. 48, 10 (1945); C. A. 42, 6343 (1948).
16. K. Shishido, J. Miyoshi, J. Soc. Chem. Ind. Japan, Suppl. bind. 48, 37 (1945); C. A. 42, 6333 (1948).
17. K. Shishido, T. Nita, J. Soc. Chem. Ind. Japan 48, 37 (1945); C. A. 42, 6333 (1948).
18. C. Friedel, J. M. Crafts, Bull. 41, 322 (1884).
19. P. Adam, C. r. 103, 207 (1886).
20. F. Wenzel, Monatsh. 35, 973 (1914).
21. Ам. пат. 1741473 (1929); C. A. 25, 4282 (1931).
22. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев и М. А. Циперштейн, ЖОХ 19, 683 (1949).
23. С. С. Наметкин и Д. Н. Курсанов, ЖРХО 60, 917 (1928).
24. E. Adar, Ber. 13, 320 (1880).
25. И. Л. Рабцевич — Зубковский, ЖРХО 46, 698 (1914).
26. Г. Л. Стадников и Л. И. Каштанов, ЖРХО 60, 1118 (1928).
27. K. Shishido, H. Nozaki, J. Am. Chem. Soc. 70, 1288 (1948).
28. L. Ruzicka, C. F. Seidel, Helv. 19, 424 (1936).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 3

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. Ф. МИРОНОВ и А. Д. ПЕТРОВ

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ У АТОМА КРЕМНИЯ ВОДОРОД И НЕПРЕДЕЛЬНЫЙ РАДИКАЛ

До недавнего времени полимеризация непредельных кремнеуглеводородов приводила лишь к образованию полимеров с атомами кремния в боковых цепях [1]. В 1956 г. Керри [2] обнаружил, что кремнеуглеводороды, содержащие у атома кремния винильный радикал и водород, при нагревании в присутствии катализатора (платина на угле) образуют полимеры типа

$$\left(-\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}} - CH_2CH_2 - \right)_n .$$

В настоящем исследовании мы также обнаружили, что аллил-, металлил- и аллилоксигидридсиланы в упомянутых условиях легко образуют подобные же полимеры с атомом кремния в основной цепи

$$H\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}CH_2CH = CH_2 \xrightarrow{Pt/C} \left(-\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}CH_2CH_2CH_2- \right)_n ;$$

$$H - \overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}CH_2\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{C}} = CH_2 \xrightarrow{Pt/C} \left(-\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}CH_2 - \right)_n ;$$

$$H\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}OCH_2CH = CH_2 \xrightarrow{Pt/C} \left(-\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}OCH_2CH_2CH_2 - \right)_n ,$$

где R=Cl, $CH_3C_2H_5$ и C_6H_5.

Указанные соединения являются легко доступными веществами, так как необходимые для их получения аллил- и металлилдихлорсиланы могут быть получены в преобладающих количествах в прямом синтезе, при найденных нами условиях. Свойства впервые синтезированных соединений приводятся в таблице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аллилдихлорсилан $CH_2{=}CHCH_2SiHCl_2$

Сплав кремния с медью (80 : 20), раздробленный кусками (≈20 × 20 × 20 *мм*), не плотно помещен в стеклянную трубку длиной 580 *мм* и диаметром 38 *мм*. Пропускание хлористого аллила через указанную трубку, нагретую в трубчатой электропечи до 300±10°, проводилось со скоростью 60 капель в 1 *мин*. Из 2 *кг* хлористого аллила получено 1310 *г* конденсата, из которого на колонке выделено 356 *г* аллилдихлорсилана, 185 *г* $CH_2 = CHCH_2SiCl_3$ и 103 *г* $(CH_2{=}\ CHCH_2)_2SiCl_2$. Суммарный выход аллилсиланхлоридов на конденсат 49%, соотношение их 1 : 0,5 : 0,3. Литературные данные [3]. Выход 60%. $C_3H_5SiCl_3$ преобладает.

№ по пор.	Формула соединения	Т. кип. в °С	(р в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
1	$(CH_3)_2HSiCH_2CH=CH_2$	69	(755)	1,4075	0,7086
2	$(C_2H_5)_2HSiCH_2CH=CH_2$	127,8	(745)	1,4330	0,7580
3	$(C_6H_5)_2HSiCH_2CH=CH_2$	155	(10)	1,5760	1,0000
4	$(C_6H_5)(CH_3)HSiCH_2CH=CH_2$	76	(8)	1,5137	0,8937
5	$(C_2H_5O)_2HSiCH_2CH=CH_2$	54	(22)	1,4063	0,8607
6	$(C_6H_5)CH_3HSiOCH_2CH=CH_2$	83	(7)	1,4955	0,9455
7	$(C_2H_5)_2HSiOCH_2CH=CH_2$	55	(40)	1,4175	0,8174
8	$CH_3HSi(OCH_2CH=CH_2)_2$	43	(15)	1,4159	0,8852
9	$(CH_3)_2Si(OCH_2CH=CH_2)_2$	155,8	(745)	1,4170	0,8822
10	$(C_2H_5)_2Si(OCH_2CH=CH_2)_2$	72	(7)	1,4302	0,8888
11	$(C_6H_5)_2HSiCH_3$	93,5	(1)	1,5717	0,9945
12	$(C_6H_5)_2HSiC_2H_5$	119,8	(1)	1,5674	0,9900

Металлилдихлорсилан $CH_2=C(CH_3)—CH_2SiHCl_2$

В аналогичных условиях пропущено 613 *г* хлористого металлила. Получено 543 *г* конденсата, из которого выделено 133 *г* $C_4H_7SiHCl_2$ с т. кип. 115—118°, 110 *г* $C_4H_7SiCl_3$ с т. кип. 135—137° и 45 *г* $(C_4H_7)_2SiCl_2$ с т. кип. 203—210°. Выход металлилсиланхлоридов 53,5%, соотношение их 1 : 0,8 : 0,3. При увеличении скорости пропускания хлористого металлила в два раза соотношение металлилхлорсиланов равно: 1 : 1,2 : 0,4. Литературные данные [4]. Выход 40%; соотношение 1 : 1,8 : 0,45.

Аллилдиэтилсилан $CH_2=CHCH_2SiH(C_2H_5)_2$

К C_2H_5MgBr, полученному в 0,5 *л* эфира из 24 *г* Mg и 120 *г* бромистого этила, добавлено при охлаждении 70 *г* $Cl_2HSiC_3H_5$, разбавленных равным объемом эфира. На следующий день содержимое колбы кипятилось 5 *ч* и было разложено водой. Эфирный слой и эфирные вытяжки из водного слоя высушены $CaCl_2$. После отгонки эфира ректификацией на колонке жидкого остатка выделено 39 *г* $C_3H_5SiH(C_2H_5)_2$ с т. кип. 127—129°. Выход 61%. В аналогичных условиях синтезировались приведенные в таблице соединения № 1, 3, 4.

Аллилоксидиэтилсилан $CH_2=CHCH_2OSiH(C_2H_5)_2$

К смеси 250 *мл* эфира, 50 *г* пиридина и 40 *г* аллилового спирта при размешивании добавлено 67 *г* $(C_2H_5)_2SiHCl$. На следующий день соль отфильтрована и промыта свежим эфиром. Эфир от фильтрата отогнан, а жидкий остаток перегнан в вакууме. Получено 42 *г* $C_3H_5OSiH(C_2H_5)_2$ с т. кип. 53—56°. Выход 53%. В аналогичных условиях синтезировались соединения № 5—10.

Этилдифенилсилан $C_2H_5(C_6H_5)_2SiH$

К C_6H_5MgBr, полученному в 0,4 *л* эфира из 24,3 *г* Mg и 185 *г* бромбензола, добавлено 64,6 *г* этилдихлорсилана. После 4 *ч* кипячения содержимое колбы на следующий день разложено водой. Получено после обычных обработок 95,3 *г* этилдифенилсилана с т. кип. 118—120° (1 *мм*). Выход 90%. Аналогично получался метилдифенилсилан.

Полимеризация алкенилгидридсиланов

1) 14 *г* аллилдихлорсилана кипятилось в присутствии 0,05 *г* 15% платинированного угля. Через 10 *мин* кипячения температура поднялась с 97 до 110° и еще через 10 *мин* температура жидкости достигла 300°. При 300° не наблюдается ни кипения, ни разложения в течение 4 *ч*. Полученное вещество — хрупкая парафинообразная масса, плавящаяся при 105°. Интересно отметить, что Вагнер [5] при полимеризации винилдихлорсилана получил жидкий полимер.

2) 14, 5 *г* аллилдиэтилсилана с 0,02 *г* платинированного угля кипятились 4 *ч*. Температура кипения поднялась на 20°. После двухсуточного перерыва температура кипения стала 180° и через 10 *мин* кипячения достигла 300°. Получена прозрачная густая жидкость.

3) 14,2 *г* аллилдифенилсилана кипятились в указанных условиях в течение 5 *ч*. Получена чрезвычайно густая масса.

Таблица

MR найдено	MR вычислено	Выход в %	Найдено в % C	Найдено в % H	Найдено в % Si	Вычислено C	Вычислено H	Вычислено Si
34,86	34,88	48	59,93; 59,87	12,12; 12,12	28,40; 28,49	59,91	12,06	28,02
43,99	43,90	61	65,70; 65,68	12,52; 12,50	22,16; 21,17	65,53	12,57	21,89
74,20	74,52	46,7	—	—	12,22; 12,29	—	—	12,51
54,65	54,70	85	—	—	—	—	—	—
45,75	45,66	70	—	—	—	—	—	—
55,04	55,28	62	—	—	—	—	—	—
44,44	44,48	53	60,02; 59,84	10,06; 10,22	14,35; 14,08	59,94	10,06	14,01
44,86	45,01	65	53,45; 53,20	9,00; 9,11	17,80; 17,85	53,11	8,91	17,74
49,12	49,38	85	56,09; 55,79	9,38; 9,46	16,22; 15,93	55,76	9,36	16,30
58,26	58,40	74	58,34; 58,10	11,15; 11,02	19,55; 19,58	58,26	11,17	19,46
65,55	65,58	60,6	78,73; 78,48	7,03; 7,07	14,09; 13,78	78,73	7,11	14,15
70,10	70,14	90	78,93; 79,00	7,60; 7,83	13,50; 13,35	79,17	7,59	13,22

4) Аллилдиметилсилан в указанных условиях не полимеризуется. У Керри [2] глубина полимеризации диметилвинилсилана выше даже, чем у диэтилвинилсилана.

5) Аллилоксидиэтилсилан полимеризуется через 2 *ч* кипячения.

ВЫВОДЫ

Впервые синтезированы: аллил-, металлил- и аллилоксигидридсиланы и проведена их полимеризация в полимеры с атомом кремния в основной цепи.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21.XII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, В. В. Коршак, В. Ф. Миронов и Г. И. Никишин, ДАН **99**, 785 (1954); ЖОХ **26**, 1209 (1956); Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 979.
2. J. W. Curry, J. Am. Chem. Soc. 78, 1686 (1956).
3. D. Hurd, J. Am. Chem. Soc. **67**, 1813 (1945).
4. А. Д. Петров и Г. И. Никишин, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 243.
5. G. H. Wagner, Ам. пат. 2632013 (1953); С. A. 48, 2760 (1954).

Н. А. АДРОВА, М. М. КОТОН и Ф. С. ФЛОРИНСКИЙ

ПОЛУЧЕНИЕ 2,5-ДИФЕНИЛОКСАЗОЛА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СЦИНТИЛЛЯЦИОННОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ В ПЛАСТМАССАХ

2,5-Дифенилоксазол получил большое практическое применение в сцинтилляционных счетчиках для регистрации радиоактивных излучений. В литературе имеются указания на возможность получения 2,5-дифенилоксазола различными методами [1]. Нами выбран метод синтеза 2,5-дифенилоксазола [2], позволяющий получать вещество высокой степени чистоты, что является весьма важным для спектроскопических целей. Исходным веществом для синтеза является солянокислый фенациламин, который после превращения в ω-бензоиламиноацетофенон циклизировался, по Робинзону, нагреванием с концентрированной серной кислотой по схеме:

$$C_6H_5 - CO - CH_2 - NH - CO - C_6H_5 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5 - \underset{O}{\overset{N}{\text{(oxazole)}}} - C_6H_5.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 2,5-дифенилоксазола осуществляется через три стадии: 1) получением солянокислого фенациламина, 2) получением ω-бензоиламиноацетофенона и 3) циклизацией с образованием 2,5-дифенилоксазола.

К раствору 20 *г* ω-бромацетофенона в 200 *мл* хлороформа прибавлялось 14,2 *г* уротропина. Сейчас же выделяется белый кристаллический осадок продукта присоединения ω-бромацетофенона к уротропину по уравнению:

$$R - CO - CH_2Br + N_4(CH_2)_6 \rightarrow R - CO - CH_2 - [N_4(CH_2)_6]\,Br.$$

Смесь оставалась стоять в течение ночи. Осадок отфильтровывался, промывался хлороформом и высушивался на воздухе. Полученный продукт имел т. пл. 165°. Выход 80%, считая на исходный ω-бромацетофенон.

Солянокислый фенациламин получался при кислом гидролизе продукта присоединения ω-бромацетофенона к уротропину [3]. В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещалось 43 *г* продукта присоединения ω-бромацетофенона к уротропину. Туда же прибавлялся раствор 37 *мл* 38%-ной соляной кислоты в 290 *мл* спирта. Смесь стояла в течение 3 дней при комнатной температуре при периодическом перемешивании. Выпавший осадок хлористого аммония отфильтровывался, а фильтрат перегонялся в вакууме. Остаток после перегонки высушивался и перекристаллизовывался из спирта в присутствии активированного угля. Полученный солянокислый фенациламин представляет собой белое кристаллическое вещество с т. пл. 192°, хорошо растворимое в воде; выход 18 *г*.

ω-Бензоиламиноацетофенон [4] получался следующим методом. К раствору 7 *г* солянокислого фенациламина в 35 *мл* ледяной уксусной кислоты добавлялось 3,5 *г* безводного уксуснокислого натрия. Затем по каплям прибавлялось 7 *г* хлористого бензоила и еще 3,5 *г* уксуснокислого натрия. Смесь нагревалась на водяной бане в течение 10 *мин*, после чего выливалась в 350 *мл* воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывались, перекристаллизовывались из 30 *мл* спирта. Выход ω-бензоиламиноацетофенона 4,4 *г*, т. пл. 122°.

2,5-Дифенилоксазол получался так: 1 *г* ω-бензоиламиноацетофенона растворяли в 5 *мл* концентрированной серной кислоты. Смесь нагревалась в течение 2 *мин* на кипящей водяной бане и выливалась в воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывались, высушивались на воздухе и растворялись в бензоле. Бензольный раствор пропускался через колонку с активированной окисью алюминия. После удаления бензола отгонкой в вакууме 2,5-дифенилоксазол перекристаллизовывался из петролейного эфира. 2,5-Дифенилоксазол имеет т. пл. 71—72° и представляет собой белое кристаллическое вещество, сильно флуоресцирующее в ультрафиолетовом свете. Для изготовления эффективных сцинтилляционных пластмасс подбиралась такая концентрация 2,5-дифенилоксазола, при которой наблюдалось наиболее высокое значение относительной величины импульсов (таблица).

Влияние концентрации 2,5-дифенилоксазола на сцинтиляционные свойства полистирольной пластмассы

Концентрация 2,5-дифенилоксазола в%	Относительная величина импульсов в % по отношению к эталонному образцу (2% терфенила в полистироле)	Концентрация 2,5-дифенилоксазола в%	Относительная величина импульсов в % по отношению к эталонному образцу (2% терфенила в полистироле)
0,001	20	1,500	106
0,010	30	2,000	103
0,100	55	3,000	103
0,300	86	4,000	92
1,00	106—118		

Приготовление сцинтилляционной пластмассы производилось следующим образом. В стеклянные ампулы помещался тщательно очищенный мономер стирола и навески 2,5-дифенилоксазола (1% по весу) и очищенной перекиси бензоила (0,20% по весу). Вещества растворялись в стироле при комнатной температуре. Затем после многократного откачивания в вакууме при хорошем внешнем охлаждении (во избежание улетучивания мономера стирола) ампулы запаивались и полимеризовались при постепенном повышении температуры от 90° (24 *ч*) до 100° (72 *ч*), 110° (24 *ч*) и 120° (6 *ч*), после чего термостат выключался и ампулы медленно охлаждались. При этом пластмасса отстает от стекла, которое растрескивается. Полученный твердый прозрачный блок подвергается отжигу для снятия внутренних напряжений. Готовые образцы сцинтилляционной пластмассы представляют собой прозрачные бесцветные блоки, которые легко обрабатываются на станке для придания нужной формы и размеров.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза 2,5-дифенилоксазола высокой чистоты.
2. Описан метод введения 2,5-дифенилоксазола в полистирол для получения пластмассы, обладающей высокой сцинтилляционной эффективностью.

Институт высокомолекулярных соединений Академии наук СССР

Поступило 6.XII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Fischer, Ber. 29, 213, 207 (1896); R. Robinson, J. Chem. Soc. 95, 2169 (1909).
2. R. Robinson, J. Chem. Soc. 95, 2169 (1909).
3. C. Mannich, L. Hahn, Ber. 44, 1542 (1911).
4. S. Gabriel, Ber. 43, 137 (1910).

А. В. БОГДАНОВА, М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и Г. К. КРАСИЛЬНИКОВА

ИОННАЯ И РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА, β-ДЕКАЛОЛА И β-НАФТОЛА

Изучение реакций полимеризации и сополимеризации простых виниловых эфиров, содержащих в своем составе радикалы: циклогексиловый, β-декалиловый и β-нафтиловый, оказалось интересным как с точки зрения сопоставления свойств этих соединений, так и с точки зрения получения из них практически полезных продуктов. Учитывая то, что ранее нами изучалась полимеризация и сополимеризация винилфенилового и частично винилциклогексилового эфиров [1—4], в настоящее время создалась возможность сравнения реакционной способности виниловых эфиров, содержащих в своем составе насыщенные и соответствующие ненасыщенные радикалы. Однако до сих пор непроизводилось систематического обследования условий полимеризации и сополимеризации винилциклогексилового, винил-β-декалилового и винил-β-нафтилового эфиров под влиянием трехфтористого бора, перекиси бензоила и нитрила азоизомасляной кислоты. Тем не менее некоторые полимеры и сополимеры винил-β-декалилового и винилциклогексилового эфиров уже нашли применение в технике [5, 6], что делает перспективными дальнейшие поиски в этом направлении.

Полимеризация и сополимеризация указанных эфиров нами изучались в условиях ионного и свободно-радикального механизмов, ионная полимеризация и сополимеризация их осуществлялась под влиянием BF_3. В этом случае допустимо образование (со следами влаги) комплекса $H^+[BF_3 \cdot OH]^-$ [7], обеспечивающего освобождение иона карбония:

$$CH_2 = CH - \underset{\underset{H\,(BF_3 \cdot OH)}{\vdots}}{OR} \longrightarrow CH_3 - \overset{+}{C}H - OR + (BF_3 \cdot OH)^-$$

Свободно-радикальный процесс полимеризации и сополимеризации изучаемых эфиров осуществлялся под влиянием перекиси бензоила, нитрила азоизомасляной кислоты и нагревания. В этом случае инициаторами полимеризации являются радикалы, образующиеся при первичном распаде перекиси бензоила [8, 4] и нитрила азоизомасляной кислоты [3, 8]. Главная роль в развитии и росте полимерной цепи принадлежит сложным радикалам, образующимся при взаимодействии продуктов распада инициатора с молекулой мономера. Интересной особенностью виниловых эфиров, содержащих в молекуле ароматические и гидроароматические циклы, является то, что в отличие от винилалкиловых эфиров они в большинстве случае образуют твердые полимеры.

Сопоставление условий проведения реакций полимеризации и сополимеризации, а также состава полученных сополимеров дает возможность изученные эфиры расположить в следующий ряд, отражающий их реакционную способность в этих процессах: винилбутиловый > винил-β-декалиловый > винилциклогексиловый > винилфениловый > винил-β-нафтиловый.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ионная полимеризация винил-β-нафтилового, винил-β-декалилового и винилциклогексилового эфиров проводилась в колбе с мешалкой при комнатной температуре, с добавлением нескольких капель 5%-ного раствора эфирата BF_3 в серном эфире

и сопровождалась повышением температуры смеси до 110—130°. Полученный продукт растворялся в серном эфире, катализатор нейтрализовался поташом, а полимер переосаждался метиловым спиртом и после высушивания в вакууме до постоянного веса подвергался характеристике. Выход полимеров составлял 80—96% с молекулярным весом от 500 до 2000; все они представляли собой белые или слегка желтоватые продукты, растворимые в эфире, бензоле, диоксане и не растворимые в спиртах. Поливинил-β-декалиловый эфир не растворим в петролейном эфире и бензине.

Ионная сополимеризация изучаемых эфиров под влиянием BF_3 была проведена в сочетании с винилэтиловым, винилбутиловым и винилфениловым эфирами. Было взято шесть пар простых виниловых эфиров в различных молекулярных отношениях. Методика сополимеризации и выделение сополимеров не отличались от вышеописанной методики полимеризации. Выделенные сополимеры представляли собой вязкие или твердые продукты, бесцветные или слабо-желтого цвета (винилнафтиловый и винилфениловый эфиры). Характеристику выделенных сополимеров см. в табл. 1.

Таблица 1

№ по пор.	Исходные виниловые эфиры	Молярное отношение взятых эфиров	Мол. вес сополимера	Выход сополимера в %	Отношение взятых мономеров в сополимере в мол. %
1	Винилциклогексиловый +винилбутиловый	1 : 1	1653,0	79,0	36,7 : 63,3
2	Винилциклогексиловый +винилфениловый	1 : 1	1060,0	60,7	76,06 : 12,5
3	Винил-β-нафтиловый +винилэтиловый	1 : 1	1142,0	31,0	17,8 : 82,2
4	То же	1 : 2	1309,0	48,0	2,60 : 97,4
5	Винил-β-нафтиловый +винилфениловый	1 : 2	597,0	41,0	37,6 : 62,4
6	Винил-β-декалиловый +винилбутиловый	1 : 1	2118,0	—	38,1 : 61,9

Изучение условий полимеризации под влиянием перекиси бензоила, нитрила азоизомасляной кислоты и нагревания для винилциклогексилового, винил-β-декалилового и винил-β-нафтилового эфиров проводилось при нагревании в запаянных ампулах. Бесцветные твердые полимеры (1000—1600 *M*) винил-β-нафтилового и винил β-декалилового эфиров были получены в присутствии 3—5% нитрила азоизомасляной кислоты при нагревании до 60° в течение 100 *ч*. От полимера-сырца водяным паром был отогнан мономер, а остаток переосаждался из раствора серного эфира метиловым спиртом и высушивался в вакууме до постоянного веса. Выделенные полимеры содер-

Таблица 2

№ по пор.	Взятые эфиры	Молярное отношение взятых эфиров	Выход сополимеров в % к исходной смеси	Отношение мономеров в сополимере в мол. %	Мол. вес сополимера
1	Винилциклогексиловый и метилметакрилат	1 : 3	80	14,3 : 85,7	3318
2		1 : 1	52	22,4 : 77,6	2734
3		3 : 1	26	30,6 : 69,4	2343
4	Винилциклогексиловый и метакрилат	1 ; 3	32	16,24 : 83,76	1741
5		1 : 1	25	31,2 : 69,8	2953
6		3 : 1	28	40,8 : 59,2	4124
7	Винилдекалиловый и метилметакрилат	1 : 3	66,0	10,9 : 89,1	1798
8		1 : 1	38,5	21,4 : 78,6	2283
9		3 : 1	21,0	31,4 : 68,6	1943
10	Винилдекалиловый и метакрилат	1 : 3	74,0	19,8 : 80,2	5007
11		1 : 1	42,0	36,0 : 64,0	1628
12		3 : 1	22,00	44,0 : 56,0	2493
13	Винилфениловый и метилметакрилат	1 : 3	78,2	9,82 : 90,18	2818
14		1 : 1	54,6	14,9 : 85,1	3213
15	Винилфениловый и метакрилат	1 : 3	54,0	15,4 : 84,6	3757
16		1 : 1	45,3	24,4 : 75,6	2539
17		3 : 1	41,0	30,9 : 69,1	3367

жали азот. Полимеризация винилциклогексилового и винил-β-декалилового эфиров под влиянием 5% перекиси бензоила протекала при нагревании до 80—90° в течение 5 *ч*, продолжительного выдерживания при комнатной температуре и сопровождалась образованием твердых бесцветных полимеров с выходом до 70%. Уменьшение количества перекиси бензоила значительно снижало выход полимеров. При длительном кипячении винилциклогексилового эфира без инициатора был получен его твердый полимер (выход 10%).

Обследование условий сополимеризации изучаемых эфиров с метиловыми эфирами акриловой и метакриловой кислот под влиянием перекиси бензоила показало, что они за исключением винил-β-нафтилового эфира легко вовлекаются в сополимеризацию, образуя бесцветные продукты различного состава, зависящего от исходного отношения мономеров. Сополимеризация с акрилатами под влиянием перекиси бензоила (0,2%) осуществлялась в запаянных ампулах при нагревании до 60° в течение 68 *ч*. Были обследованы шесть пар эфиров, взятых в различных молекулярных отношениях. Характеристика полученных сополимеров дана в табл. 2.

ВЫВОДЫ

1. В результате изучения реакции полимеризации и сополимеризации винилциклогексилового, винил-β-декалилового и винил-β-нафтилового эфиров по ионному и радикальному механизмам были найдены условия для получения с хорошим выходом полимеров и сополимеров их с винилэтиловым, винилбутиловым и винилфениловым эфирами под влиянием BF_3.

2. Найдены условия для синтеза полимеров, полученных в присутствии перекиси бензоила и нитрила азоизомасляной кислоты, а также сополимеров их с метиловыми эфирами акриловой и метакриловой кислот под влиянием перекиси бензоила.

3. Содержание простых виниловых эфиров в сополимере зависит от исходных отношений мономеров.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25.XII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ЖОХ 20, 1337 (1950); 25, 1550 (1955).
2. М. Ф. Шостаковский, Б. И. Михантьев и И. Н. Овчинникова, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 1056.
3. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 1085.
4. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 1049.
5. W. Reppe, Acetylene Chemistry, 1949, стр. 39.
6. J. Copenhaver, M. Bigelow, Acetylene a. Carbon Monoxide Chemistry, N. Y., 1949, стр. 32—118.
7. М. Ф. Шостаковский и Е. П. Грачева, ЖОХ 26, 1679 (1956).
8. А. В. Богданова и М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 911, 919.

О. П. ГОЛОВА, Е. А. АНДРИЕВСКАЯ, А. М. ПАХОМОВ и Н. М. МЕРЛИС

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

СООБЩЕНИЕ 3. ОБ ОБРАЗОВАНИИ ЛЕВОГЛЮКОЗАНА ИЗ β-*d*-ГЛЮКОЗЫ

Вопрос образования левоглюкозана из β-глюкозы представляет значительный интерес, поскольку рядом исследователей высказан взгляд, согласно которому процесс термораспада в вакууме целлюлозы до левоглюкозана проходит через промежуточное образование глюкозы [1]. Однако существующие данные о получении левоглюкозана при термическом воздействии на β-глюкозу в вакууме в условиях перегонки продукта реакции недостаточно убедительны.

Каррер [2] кратко сообщил о значительном выходе левоглюкозана из β-глюкозы, почти не отличающимся от выхода его из крахмала. Хан и Гудсон [3] указали на хороший выход левоглюкозана из глюкозы независимо от ее конфигурации (α- или β-). Однако в обеих работах нет указаний относительно идентификации и количества образовавшегося левоглюкозана, а также отсутствуют данные о способах его выделения. Пикон в 1953 г. сообщил о получении при термораспаде α- и β-глюкозы при 250—315° и $1\cdot10^{-4}$ *мм* остаточного давления одинаковых дистиллатов с выходами 66,6 и 66,8%. По утверждению автора, дистиллаты представляли собой смеси левовращающих глюкозанов ($[\alpha]_D$ —10°), содержащие левоглюкозан. Данные по выделению и идентификации левоглюкозана автором также не приведены [4].

Таким образом, идентификация левоглюкозана в продукте терморaспада глюкозы является принципиально важным вопросом. Принципиальное значение имеет также и вопрос о количестве образовавшегося левоглюкозана. Важно установить, является ли левоглюкозан главным продуктом терморaспада β-глюкозы, так как только в этом случае можно предположить, что β-глюкоза является промежуточным продуктом при образовании левоглюкозана из целлюлозы. Для выяснения указанных вопросов нами и было проведено исследование терморaспада β-глюкозы в оптимальных условиях образования левоглюкозана из целлюлозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

Применявшаяся нами β-глюкоза получена по Беренду [5], кристаллизацией α-глюкозы из горячего раствора пиридина: температура плавления препарата 148—150°; $[\alpha]_D^{20}$ начальная через 8 *мин* после растворения 22,5°; $[\alpha]_D^{20}$ конечная 52°. β-Глюкоза в виде таблеток подвергалась термическому распаду в вакууме при $1 \cdot 10^{-3}$ *мм*. Процесс терморaспада характеризовался выходами: 1) пастообразного дистиллата, затвердевающего при стоянии и условно называемого нами техническим левоглюкозаном; 2) легколетучих веществ, вымораживаемых в ловушке жидким азотом; 3) сухого остатка. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Исходный продукт	Выход продуктов распада в %			
	пастообразный дистиллат	легколетучие вещества	газ и потери	сухой остаток
β-Глюкоза *	42,7	34,0	5,1	18,2
Целлюлоза	76,0	18,0	1,2	4,8
Левоглюкозан **	98,8	—	—	—

* Для β-глюкозы приведены средние данные из шести опытов.
** Левоглюкозан в этих условиях перегоняется почти количественно.

Обращает на себя внимание, что пастообразный дистиллат получается из β-глюкозы с выходом всего 42,7%, в то время как выход его из целлюлозы составляет 76%. Остальная часть β-глюкозы претерпевает, по-видимому, далеко идущий распад с образованием значительного количества легколетучих веществ и газовой фазы. Выход сухого остатка составляет 18,2%.

Для выделения левоглюкозана из пастообразного продукта из β-глюкозы нами была применена анионитная очистка в сочетании с двукратной кристаллизацией из абсолютного спирта, в результате чего удалось выделить кристаллический левоглюкозан с т. пл. 170—173° и $[\alpha]_D^{20}$— 65,1°, смешанная проба которого с чистым левоглюкозаном не дала депрессии температуры плавления. Последующая кристаллизация из спирта привела к выделению левоглюкозана с т. пл. 173—175°, из которого было получено бензоильное производное по Шоттен — Бауману. После трехкратной кристаллизации из бензола оно имело т. пл. 199,0°.

Найдено %: C 68,33; 68,45; H 4,61; 4,68
$C_{27}H_{22}O_8$. Вычислено %: C 68,35; H 4,64.

Смешанная проба плавления с бензоильным производным чистого левоглюкозана (т. пл. 199,5°) не дала депрессии температуры плавления. Таким образом, присутствие левоглюкозана в продукте терморaспада β-глюкозы можно считать установленным.

На второй из поставленных вопросов, является ли левоглюкозан главным продуктом терморaспада β-глюкозы, можно ответить путем сопоставления сравнительных данных о выходах левоглюкозана из β-глюкозы и из целлюлозы при выделении его в одинаковых условиях (табл. 2).

Продукт анионитной очистки из β-глюкозы представлял собой частично закристаллизовавшееся вещество кремового цвета. При очистке продукта терморaспада целлюлозы получено кристаллическое вещество**. Продукты терморaспада пропускались в виде 20%-ного водного раствора через 400 *мл* анионита в набухшем состоянии (4 последовательно расположенные колонки по 100 *мл* анионита каждая). При

* Экспериментальная часть выполнена при участии З. В. Володиной.
** Работа по применению анионитов для выделения левоглюкозана из продукта терморaспада целлюлозы велась при консультации К. М. Салдадзе и будет опубликована в отдельной статье.

очистке продукта терморасапада целлюлозы раствор пропускали сначала через анионит АН-1, обеспечивающий более эффективное обесцвечивание. Предварительно было показано, что потери левоглюкозана на анионитах АН-1 и ЭДЭ-10 составляли ~1,5% на 100 *мл* анионита. Потери устанавливались путем пропускания через анионит растворов чистого левоглюкозана (табл. 2).

Таблица 2

Наименование продукта терморaспада	Наименование анионита	Объем анионита в *мл*	Выход продукта очистки в %, считая на β-глюкозу или целлюлозу	$[\alpha]_D^{20}$ продукта очистки	Выход левоглюкозана в % на β-глюкозу или целлюлозу после перекристаллизации	Т. пл. левоглюкозана в °С
Продукт из β-глюкозы	ЭДЭ-10	400	28,2	—14,6	5,60	170—173
Продукт из целлюлозы	АН-1 ЭДЭ-10	200 200	48,1	—52,6	37,5	174—176

Как следует из табл. 2, выход левоглюкозана из β-глюкозы составил 5,60%; при этом маточник кристаллизации после выделения левоглюкозана показал $[\alpha]_D^{20} = 0$. Выход левоглюкозана из целлюлозы при очистке продукта терморaспада в тех же условиях — 37,5%. Принимая во внимание потери левоглюкозана на анионите, выходы левоглюкозана из β-глюкозы и из целлюлозы составили соответственно 6 и 39—40%.

ВЫВОДЫ

1. Доказано образование левоглюкозана при терморaспаде глюкозы путем выделения левоглюкозана при помощи анионитов и последующей идентификации. Выход его не превышает 6%, считая на β-глюкозу. В отличие от терморaспада целлюлозы, где левоглюкозан является главным продуктом, при терморaспаде β-глюкозы левоглюкозан образуется в качестве побочного продукта.

2. Гидролиз целлюлозы до β-глюкозы с последующей дегидратацией нельзя рассматривать как главное направление реакции образования левоглюкозана при терморaспаде целлюлозы в вакууме.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
11.XII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Yrvine, J. W. H. Oldham, J. Chem. Soc. **119**, 1744 (1921); E. Heuser, The chemistry of cellulose, 1944, стр. 552, Н. И. Никитин, Химия древесины, Изд-во АН СССР, М.—Л. 1951, стр. 451.
2. P. Karrer, Helv. **3**, 258 (1920).
3. R. M. Hann, C. S. Huson, J. Am. chem. Soc. **64**, 2435 (1942).
4. M. Picon, Bull. **20**, 7—8, 681 (1953).
5. R. Behrend, Ann. **353**, 107 (1907).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 3

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ

Глубокоуважаемый товарищ редактор!

Целлюлоза мало реакционноспособна, и гидролиз ее разбавленными кислотами протекает в жестких условиях. При этом образующие в результате гидролиза монозы разрушаются, что снижает их выход. Совмещение кислотного гидролиза с каталитической гидрогенизацией в быстро следующей друг за другом последовательности процессов позволяет превращать целлюлозу и другие полисахариды в соответствующие многоатомные спирты с почти количественным выходом. Если процесс гидрирования проводится в присутствии свыше 1% серной или фосфорной кислот, то образующиеся многоатомные спирты дегидратируются с образованием их моноангидридов, также с высоким выходом.

Мы нашли, что в этом процессе хорошим гидрирующим катализатором является рутений, который позволяет получить из целлюлозы, гемицеллюлоз и крахмала в кислой среде 78—95% отвечающих им многоатомных спиртов или их моноангидридов, причем в продукте реакции отсутствуют свободные редуцирующие вещества. Так, сульфитная целлюлоза в присутствии 2% H_2SO_4 и 0,1% Ru на угле или силикагеле при 156—160° и 70 *атм* за 2 *ч* дает прозрачный бесцветный раствор, из которого выделено 82% моноангидрида сорбита по отношению к исходной целлюлозе с учетом присоединившейся воды. Из неочищенных гемицеллюлоз (отход вискозного производства) с 1% H_2SO_4, 0,1% Ru при 155—160° и 70 *атм* за 1 *ч* получено 78% многоатомных спиртов. Крахмал реагирует еще легче. Нами найдено, что близкие результаты дает также и палладий.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
и Всесоюзный научно-исследовательский институт
гидролизной промышленности

А. А. Баландин,
Н. А. Васюнина,
Г. С. Барышева,
С. В. Чепиго.

Поступило
4. III. 1957

* *

Детальное экспериментальное исследование изотерм адсорбции паров бензола при 20° и паров азота при —195° на активных углях первого структурного типа, проведенное Е. Г. Жуковской, позволило установить хорошую применимость уравнения изотермы Дубинина и Радушкевича [1]. Разность ΔW_0 входящих в уравнение независимых от температуры констант W_0, выражающих предельные объемы адсорбционного пространства азота и бензола, определяется эффектом ультрапористости, т. е. недоступности части объема микропор для более крупных молекул бензола. Это открывает возможность изучения распределения объема микропор активных углей по размерам, основанную на методе «молекулярных щупов» [2].

Если ΔW_0— разность этих объемов для двух паров с различными эффективными размерами молекул r_1 и r_2, то дифференциальный объем микропор со средним радиусом $\bar{r} = {}^1/_2 (r_1 + r_2)$ выразится частным $\Delta W_0/\Delta r$, где $\Delta r = r_2 - r_1$. Имея набор веществ с молекулами разных размеров, по форме наиболее приближающимися к шарообразным, возможно описать распределение основной части объема микропор активного угля. Естественно, что по мере возрастания молекулярного веса веществ необходимо производить измерение изотерм адсорбции соответственно при более высоких температурах.

М. М. Дубинин

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
8. III. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ЖФХ 23, 1129, (1949).
2. М. М. Дубинин, Юбилейный сборник АН СССР, 1, 562, 1947.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 3

ХРОНИКА

ОБЩЕЕ СОБРАНИЕ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АН СССР
26—27 декабря 1956 г.

26—27 декабря 1956 г. под председательством акад. М. М. Дубинина состоялось общее собрание Отделения химических наук АН СССР. Член-корр. АН СССР В. И. Спицын сделал доклад на тему «К вопросу о строении аквополи- и гетерополисоединений». Докладчик отметил, что несмотря на большое число работ, посвященных исследованиям гетерополисоединений, ряд важных вопросов, связанных с их структурой, условиями образования и химическими свойствами, остается до настоящего времени неразрешенным. К числу таких вопросов относятся, например основность гетерополикислот, механизм и отдельные стадии образования гетерополисоединений, роль воды в этом процессе, строение гетерополианионов в целом и структурных единиц их внутренней сферы, в частности. Пользующиеся широким распространением формулы строения аквополи- и гетерополисоединений Миолати — Розенгейма — Копо нельзя признать удовлетворительными. Независимо от размеров и химической природы центральных атомов гетерополианионов их координационное число принимается всегда равным 6. Эти формулы совсем не учитывают роли воды, как структурной единицы гетерополианионов. Структурные формулы, предложенные Паулингом, Кеггином и другими авторами на основании кристаллохимических соображений и рентгеновских исследований, по-видимому, лучше отражают строение гетерополисоединений, однако роль воды как комплексообразователя в них также недостаточно выявлена. В особенности это относится к аквополисоединениям.

Автор доклада высказал мнение, что процесс образования аквополи- и гетерополисоединений в значительной мере зависит от склонности радикалов, вступающих в указанную реакцию комплексообразования к водородной связи. Ионы водорода связывают между собой анионы кислот, участвующие в построении комплексного иона. Кроме того, необходимо учитывать возможную роль ионов гидроксония во внутренней структуре аквополи- и гетерополианионов.

Изучение процесса самодиффузии в системах, содержащих фосфат- и вольфрамат-ионы, меченные фосфором-32 и вольфрамом-185, позволило установить, что взаимодействие указанных ионов начинается уже в щелочной среде и, по-видимому, происходит по схеме $PO_4H...O_4W$. Систематическое исследование процессов обезвоживания солей различных гетерополикислот приводит к заключению, что одна-две молекулы воды связаны в их анионе наиболее прочно. Опыты диализа подкисленных растворов нормального вольфрамата показали, что при pH 7—6 наблюдается образование высокомолекулярных анионов, которые постепенно подвергаются дезагрегации. Здесь несомненную роль играет полимеризация молекул выделяющейся вольфрамовой кислоты.

На основе проведенных исследований строение гетерополисоединений предельного ряда, типа фосфоромолибдатов или кремневольфраматов, можно выразить общей формулой $H_m[RO_4(H_2XO_4)_{12}(H_2O)_n]$, где R — неметаллический элемент — комплексообразователь, m — основность отвечающей ему кислоты, X — Mo или W.

Исследования изотопного обмена в системах, содержащих аквополи- и гетерополисоединения, показали большую подвижность содержащихся в них атомов водорода и кислорода. Обмен аддендов внутренней сферы происходит ступенчатым образом. Центральные атомы обмениваются только в случае начинающегося распада комплексного аниона. В заключение докладчик отметил, что применение метода меченых атомов к изучению аквополи- и гетерополисоединений позволило получить новые сведения об их строении и свойствах.

В прениях по докладу выступили акад. В. А. Каргин, члены-корр. И. В. Тананаев, И. П. Алимарин, Я. К. Сыркин, А. А. Гринберг, акад. М. М. Дубинин и др.

Доктор физико-математ. наук А. И. Китайгородский в докладе на тему: «Теория прямого анализа структуры кристаллов» указал, что основной интерес для изучения кристаллических структур представляют прямые методы, при помощи которых с применением той или иной математической процедуры структура может быть выведена из картины интенсивностей на рентгенограмме. Созданию теории такого метода, свободного от необходимости располагать предварительными сведениями о структуре и даже о химическом составе, было посвящено несколько лет работы.

В докладываемой работе автор ограничился случаем центросимметричного кристалла. Это—небольшое ограничение, так как подавляющее большинство молекул кристаллизуется в центросимметричные образования. В этом случае, чтобы вычислить электронную плотность кристалла по известным формулам, надо знать абсолютные значения и алгебраические знаки амплитуд дифракционных лучей, создавших пятна на рентгенограмме. Опыт дает лишь абсолютное значение амплитуды F, знаки амплитуд должны быть найдены из иных соображений. Докладчик предложил теорию, при помощи которой знаки амплитуд могут быть найдены путем сопоставления интенсивностей различных интерференций. Для несложных структур расчеты просты. В более же сложных случаях задача может быть решена лишь с применением быстродействующих электронных машин, внедрение которых в практику структурного анализа является делом ближайшего будущего. Теория показывает, что прямые методы анализа возможны для структур с числом атомов в ячейке, не превышающим 100—200. Наличие тяжелого атома среди легких расширяет возможности метода. Осуществление прямых методов структурного анализа, сказал докладчик, сделает реальным решение важной задачи — освобождение химика-синтетика от работы по доказательству формулы химического строения.

Член-корр. АН СССР М. И. Кабачник сделал доклад на тему «Исследования в области таутомерии». Докладчиком проведено последовательное применение к таутомерному равновесию современной теории кислотноосновного протолитического равновесия и выведены некоторые основные количественные соотношения, характеризующие таутомерное равновесие. Основываясь на том, что константа таутомерного равновесия равна отношению констант ионизации таутомерных форм в данной среде, произведен расчет констант ионизации кетонных и энольных форм порознь и выяснено соотношение кислотности и энолизируемости.

Докладчиком предложен новый метод определения констант таутомерного равновесия на основе данных потенциометрического титрования равновесных растворов таутомерных веществ. Метод был применен к кетоэнольной и лактим — лактамной таутомерии, а также тион — тиольной таутомерии фосфорорганических соединений. Проведенное исследование зависимости констант таутомерного равновесия кетоэнолов от растворителя показало, что кетоэнолы с открытой цепью, не содержащие заместителей в α-положении, ведут себя аналогично «цис-фиксированным» энолам и, следовательно, образуют цис-энольные формы. Экспериментально было установлено, что энолизация «транс-фиксированных» энолов не зависит от природы растворителя. Кетоэнолы с открытой цепью, содержащие в α-положении заместители, создающие пространственные затруднения цис-энолизации, содержат в равновесии и цис- и транс-энольные формы.

Поскольку положение таутомерного равновесия определяется отношением констант ионизации форм, докладчик отметил, что в диадно-таутомерных фосфорорганических системах — диалкилтиофосфитах, диалкилфосфитах и диалкиланилидофосфитах можно было ожидать смещения таутомерного равновесия в первых двух случаях в сторону форм с пятивалентным атомом фосфора, а в третьем — в сторону форм с трехвалентным фосфором. Исследование показало правильность сделанного предположения. Докладчиком были исследованы также химические свойства диалкилтиофосфатов и диалкилтиофосфинатов, которые характеризуются способностью к образованию двух рядов производных, в соответствии с наличием тион-тиольной таутомерии этих соединений. Была показана применимость формулы Гаммета к кислотам пятивалентного фосфора. Применение формулы Гаммета и теории кислотно — основного протолитического равновесия открывает возможность предсказания констант таутомерного равновесия в зависимости от строения фосфорорганических кислот.

В прениях по докладу выступили член-корр. А. И. Бродский, акад. Б. А. Арбузов, член-корр. АН СССР М. М. Шемякин, акад. М. М. Дубинин и др.

Доктор хим. наук О. А. Реутов сделал доклад на тему: «Синтез металлоорганических соединений через диазосоединения». В течение последних пяти лет под руководством докладчика были разработаны новые методы синтеза металлоорганических соединений тяжелых металлов через диазосоединения и изучены механизмы протекающих при этом реакций.

При разработке метода синтеза металлоорганических соединений Hg, As, Sb и Bi через арилазокарбоновокислые соли $ArN_2CO_2K + MeCl_n \rightarrow ArMeCl_{n-1} + N_2 + CO_2 + KCl$ было обнаружено, что двойные диазониевые соли, побочно образующиеся при проведении реакции в присутствии кислорода воздуха, легко арилируют металлоорганические соединения: $Ar_mMeX_{(n-m)} + ArN_2XMeX_n \rightarrow Ar_{(m+1)}MeX_{(n-m+1)} + N_2 + MeX_n$, где n — валентность металла Me. Эта реакция оказалась удобным путем синтеза различных типов мышьяковоорганических и сурьмяноорганических соединений.

Основной круг методов синтеза сурьмяноорганических соединений, разработанный докладчиком, основан на использовании двойных солей: $SbCl_3 \cdot ArN_2Cl$; $ArSbCl_2 \cdot ArN_2Cl$; $SbCl_5 \cdot ArN_2Cl$ $ArSbCl_4 \cdot ArN_2Cl$; $ArSbCl_3 \cdot ArN_2Cl$. При этом характер образующихся сурьмяноорганических соединений сильно зависит от условий разложения $SbCl_3 \cdot ArN_2Cl$. Реакция может быть направлена в сторону образования того или иного типа сурьмяноорганических соединений, в частности в сторону образования $ArSbX_3$ с высокими выходами.

В ряде случаев, когда металлоорганические соединения получаются с плохими выходами или вовсе не образуются, они могут быть синтезированы по предложенному докладчиком методу двойных йодониевых солей. Так, например, оловоорганические соединения, которые через диазосоединения по любой из известных реакций образуются с незначительными выходами, из двойных йодониевых солей получаются с выходами 50—80%. Через двойные йодониевые соли могут быть также получены металлоорганические соединения ртути, сурьмы, висмута.

В вопросе о механизме синтеза металлорганических соединений через двойные диазониевые соли считалось общепризнанным (после исследований У. Уотерса), что реакции, приводящие к образованию связи углерод — металл (и прежде всего наиболее важная из них — реакция Несмеянова) имеют свободно-радикальный характер. Однако докладчик пришел к выводу, что доводы Уотерса в пользу радикального механизма этих реакций недостаточно обоснованы.

Предположение о гетеролитическом характере разложения двойных диазониевых солей с образованием металлоорганических соединений было подтверждено при изучении устойчивости двойных солей $p\text{-}XC_6H_4SbCl_2 \cdot p\text{-}YC_6H_4N_2Cl$.

Кроме работ, относящихся к металлоорганическим соединениям ароматического ряда, докладчик сообщил о своих работах по синтезу металлоорганических соединений жирного и жирноароматического ряда. Был разработан метод синтеза ртутноорганических соединений из гидразонов альдегидов и кетонов и уксуснокислой ртути. Реакция протекает через стадию окисления гидразонов и образования диазосоединений; в зависимости от строения исходного гидразона и условий реакции образуются различные типы ртутноорганических соединений.

В прениях по докладу выступили доктор физ.-мат. наук В. В. Воеводский, доктор хим. наук П. Г. Сергеев, акад. А. Н. Несмеянов, доктор хим. наук Б. А. Долгоплоск.

По окончании докладов по вопросу об организации в 1958 г. VIII Менделеевского съезда выступил Президент Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева доктор хим. наук И. П. Лосев. После обмена мнений, в котором участвовали акад. И. Л. Кнунянц, член-корр. Н. М. Жаворонков, акад. Н. Н. Семенов, акад. А. П. Виноградов, член-корр. А. И. Бродский, акад. А. Н. Фрумкин, акад. М. М. Дубинин, акад. С. И. Вольфкович, член-корр. С. Н. Данилов, вопрос о целесообразности созыва съезда был поставлен на голосование и получил одобрение. Председательствующий акад. М. М. Дубинин рекомендовал Президиуму ВХО им. Менделеева при дальнейшем обсуждении вопроса о созыве съезда учесть высказанные на общем собрании Отделения химических наук мнения и пожелания членов Отделения.

CONTENTS

ANORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

SHORT COMMUNICATION

ZETTERS TO THE EDITOR

CHRONICLE

86

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

Цена 10 р. 50 к.